

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005年10月13日 (13.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/095097 A1

(51) 国際特許分類⁷: B32B 7/02, 27/08, 27/36, G02B 5/26

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/005678

(22) 国際出願日: 2005年3月28日 (28.03.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願2004-104696 2004年3月31日 (31.03.2004) JP
特願2004-200156 2004年7月7日 (07.07.2004) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 長田俊一 (OSADA, Syunichi) [JP/JP]; 〒5200005 滋賀県大津市高砂町2-12 プレディオサン303 Shiga (JP). 堀内仁美 (HORIUCHI, Hitomi) [JP/JP]; 〒5202123 滋賀県大津市大江1丁目1-1 東レ株式会社 若草寮410 Shiga (JP).

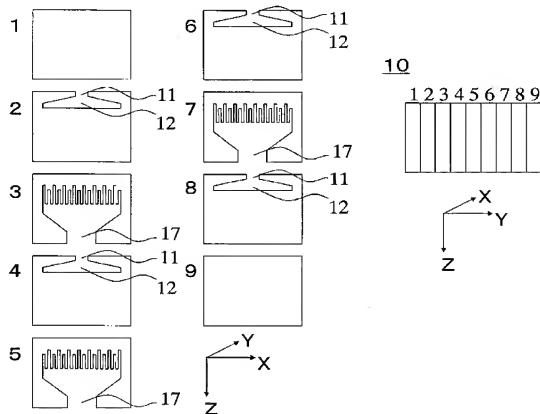
(74) 代理人: 岩見知典 (IWAMI, Tomonori); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社知的財産部内 Shiga (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

[続葉有]

(54) Title: LAMINATED FILM

(54) 発明の名称: 積層フィルム



(57) Abstract: A laminated film that is substantially free from any inter-layer separation and substantially free from any change of optical properties by heat. Further, there is provided a laminated film that finds appropriate application in a design material for use in building materials, packaging, automobile interior and exterior ornaments, etc.; a hologram or other anti-counterfeit material; a reflection material or optical filter for use in various displays, such as liquid crystal display, plasma display, field emission display and organoelectronic display, optical printing equipment, and various optical units, such as camera; a heat ray shielding window film for use on vehicles and in building materials; a reflector for solar cell, etc. In particular, there is provided a laminated film comprising a structure composed of, alternately superimposed one upon another, at least five layers of thermoplastic resin A (A layers) and at least five layers of thermoplastic resin B having the same fundamental skeleton as that of the thermoplastic resin A (B layers), characterized in that there is at least one reflection peak, and that any difference between reflectance of reflection peak before heating and reflectance of reflection peak after heating for 30 min in an atmosphere of 150°C is ≤15%.

(57) 要約: 熱による光学的特性の変化がほとんどなく、層間での剥離がほとんど生じない積層フィルムを提供すること。また、建材、包装、自動車の内外装などに用いられる意匠性材料、ホログラムなどの偽造防止用材料、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、フィールドエミッショニスプレイ、有機エレクトロニクスディスプレイなどの各種ディスプレイや、光学印刷機器、カメラなど種々の光学機器の反射材料もしくは光学フィルター、車載用、建材用の熱線遮断フィルム、太陽電池用反射体などとして好適な積層フィルムを提供するものである。すなわち、熱可塑性樹脂Aからな

[続葉有]

WO 2005/095097 A1



DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,

BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

積層フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、少なくとも2種類の、熱可塑性樹脂からなる層を積層した積層フィルムに関するものである。

背景技術

[0002] 熱可塑性樹脂を多層に積層したフィルムは、種々提案されており、例えば、耐引裂性に優れた多層に積層したフィルムをガラス表面に貼りつけることにより、ガラスの破損および飛散を大幅に防止できるものとして利用されている(特開平6-190995号公報(第2頁)、特開平6-190997号公報(第2頁)、特開平10-76620号公報(第2頁))。

[0003] また、屈折率の異なる樹脂層を交互に多層に積層することより、選択的に特定の波長を反射するフィルム(特開平3-41401号公報(第2頁)、特開平4-295804号公報(第2頁)、特表平9-506837号公報(第2頁))等が存在する。これらの中で選択的に特定の波長を反射するフィルムは、特定の光を透過あるいは反射するフィルターとして作用し、液晶ディスプレイなどのバックライト用のフィルムとして利用されている。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、従来の技術の選択的に特定の波長を反射するフィルムでは、熱履歴によって、フィルムが大きく収縮したり、積層フィルムを構成する樹脂の配向や結晶化度が変化するため、反射性能が大きく変化しやすかつた。このため、積層フィルムの表面に粘着層、色補正層、電磁波シールド層、ハードコート層、蒸着層、反射防止層などの機能層を形成するための加工を高温下で行うと、光学性能が低下したり、光学特性のむらが発生するという問題点があった。また、このような積層フィルムをフィルターや反射板などとして用いると、実使用環境下でも周辺機器の発熱によりフィルター性能が低下したり、色調が変化したりする問題があった。また、従来の技術では、例

え加熱や経時による光学特性の変化を少なくできても、層間の剥離が非常に生じやすいという問題があった。

[0005] 本発明は、上記した従来技術の問題点に鑑み、加熱や経時による光学特性の変化がなく、また層間での剥離がほとんど生じないフィルムを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は以下の構成からなる。

[0007] (1) 热可塑性樹脂Aからなる層(A層)と热可塑性樹脂Aと同一の基本骨格を含む热可塑性樹脂Bからなる層(B層)を交互にそれぞれ5層以上積層した構造を含んでなり、反射ピークを少なくとも1つ有し、かつ、加熱前の反射ピークの反射率と150°Cの雰囲気下で30分間加熱後の反射ピークの反射率の差が15%以下であることを特徴とする積層フィルム。

[0008] (2) A層とB層の総積層数が250層以上であり、フィルムの一方の表層からのB層の序列番号と各層の厚みを線形近似した際の相関係数の2乗値が0.4以上1以下であることを特徴とする(1)に記載の積層フィルム。

[0009] (3) A層とB層の総積層数が250層以上であり、フィルムの一方の表層からのB層の序列番号と層厚みを2次の多項式近似した際の相関係数の2乗値が0.4以上1以下であることを特徴とする(1)に記載の積層フィルム。

[0010] (4) A層とB層の総積層数が640層以上であることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載の積層フィルム。

[0011] (5) 下記式で求まるB層の積層むらMが20%以下であることを特徴とする(1)～(4)に記載の積層フィルム。

$$[0012] M = s / a \times 100$$

M:B層の積層むら(%)

s:B層の標準偏差(nm)

a:B層の平均層厚み(nm)

(6) 隣接するA層とB層の厚みの比(A層厚み/B層厚み)をZ、反射率が30%以上であるもっとも高波長側の反射ピークにおける低波長端をλ1、高波長端をλ2と

した場合、フィルムを構成するA層のうちの少なくとも一つの層の厚み(nm)が下記式で示されるXA1からXA2の範囲内であり、かつその範囲に含まれるA層の層数が $50 \times (XA2/XA1)^2$ 以上であることを特徴とする(1)～(5)のいずれかに記載の積層フィルム。

[0013] $XA1 = \lambda 1 / (3.2 \times (1+Z))$ $XA2 = \lambda 2 / (3.2 \times (1+Z))$

(7) 反射率が80%以上である反射ピークを有することを特徴とする(1)～(6)のいずれかに記載の積層フィルム。

[0014] (8) B層の厚み(nm)が下記式で示されるXB1からXB2の範囲の厚みを少なくとも含んでなり、かつその範囲に含まれるB層の層数が $50 \times (XB2/XB1)^2$ 以上であることを特徴とする(1)～(7)に記載の積層フィルム。

[0015] $XB1 = Z \times XA1$

$XB2 = Z \times XA2$

(9) A層の厚みおよび／またはB層の厚みがフィルムの表面側から反対表面側に向かうにつれ、XA1からXA2に徐々に変化する部分および／またはXB1からXB2に徐々に変化する部分を含んでなることを特徴とする(1)～(8)のいずれかに記載の積層フィルム。

[0016] (10) A層の厚みおよび／またはB層の厚みがフィルム表面側から反対表面側に向かうにつれ、実質的に表面側で層厚みが薄く、フィルム断面中心部で層厚みが厚く変化することを特徴とする(1)～(9)のいずれかに記載の積層フィルム。

[0017] (11) A層の厚みおよび／またはB層の厚みがフィルム表面側から反対表面側に向かうにつれ、実質的に表面側では層厚みが厚く、フィルム断面中心部では層厚みが薄く変化することを特徴とする(1)～(10)のいずれかに記載の積層フィルム。

[0018] (12) 隣接するA層とB層の厚みの比Zが0.8以上5以下であることを特徴とする(1)～(11)のいずれかに記載の積層フィルム。

[0019] (13) 反射率が30%以下である高次の反射帯域を少なくとも1つ有することを特徴とする(1)～(12)のいずれかに記載の積層フィルム。

[0020] (14) 反射率が30%以下である高次の反射帯域の次数が2次以上4次以下であることを特徴とする(1)～(13)のいずれかに記載の積層フィルム。

- [0021] (15) フィルム幅方向の異なる位置における反射ピークの反射率の差が±10%以内であることを特徴とする(1)～(14)のいずれかに記載の積層フィルム。
- [0022] (16) フィルム幅方向の異なる位置における2次の反射帯域の反射率の差が±5%以内であることを特徴とする(1)～(15)のいずれかに記載の積層フィルム。
- [0023] (17) 熱可塑性樹脂がポリエステルであり、熱可塑性樹脂Aまたは熱可塑性樹脂Bのいずれかが少なくとも脂肪族ジカルボン酸またはその誘導体を共重合したポリエステルを含んでなることを特徴とする(1)～(16)のいずれかに記載の積層フィルム。
- [0024] (18) 热可塑性樹脂Aがポリエチレンテレフタレートからなり、热可塑性樹脂Bが少なくともシクロヘキサンジメタノールを共重合したポリエステルからなることを特徴とする(1)～(17)のいずれかに記載の積層フィルム。
- [0025] (19) DSC測定(1st Heating)において、0J/g以上5J/g以下の発熱ピークを有することを特徴とする(1)～(18)のいずれかに記載の積層フィルム。
- [0026] (20) 少なくとも片面に3μm以上のポリエチレンテレフタレートを主成分とする層を有することを特徴とする(1)～(19)のいずれかに記載の積層フィルム。
- [0027] (21) 少なくとも片面に、厚みが30nm以上300nm以下の易接着層と厚みが3μm以上のポリエチレンテレフタレート層をとからなる層を有することを特徴とする(1)～(20)のいずれかに記載の積層フィルム。
- [0028] (22) 最表層以外の層に、平均粒子径が20nm以上20μm以下の粒子が実質的に含まれていないことを特徴とする(1)～(21)のいずれかに記載の積層フィルム。
- [0029] (23) 幅20μm以上の傷の数が、20個/m²以下であることを特徴とする(1)～(2)のいずれかに記載の積層フィルム。
- [0030] (24) 積層フィルムの厚みがフィルムの長手方向または幅方向に周期的に変化したことを特徴とする(1)～(17)のいずれかに記載の積層フィルム。
- [0031] (25) 積層フィルムの発色が面内で周期的に変化することを特徴とする(1)～(24)のいずれかに記載の積層フィルム。
- [0032] (26) フィルム厚みの変動をフーリエ解析した際に0.5～100000(1/m)の波数における強度0.04～25のスペクトルピークが1つ以上観察されることを特徴とする(1)～(25)のいずれかに記載の積層フィルム。

- [0033] (27) (1)～(26)のいずれかに記載の積層フィルムを用いた意匠性フィルム。
- [0034] (28) (1)～(26)のいずれかに記載の積層フィルムを用いた偽造防止用フィルム
- 。
- [0035] (29) (1)～(23)のいずれかに記載の積層フィルムを用いた光学フィルター。
- [0036] (30) (1)～(26)のいずれかに記載の積層フィルムを用いたホログラム。
- [0037] (31) (1)～(23)のいずれかに記載の積層フィルムを用いたPDP用フィルター。
- [0038] (32) (1)～(23)のいずれかに記載の積層フィルムからなることを特徴とする太陽電池用反射体。
- [0039] (33) 300～2500nmの範囲において反射率が80%以上である反射帯域を有することを特徴とする(32)に記載の太陽電池用反射体。
- [0040] (34) 水蒸気透過率が $2\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以下であることを特徴とする(32)または(33)に記載の太陽電池用反射体。
- [0041] (35) 85°C 湿度85%における耐加水分解性が1000時間以上であることを特徴とする(32)～(34)のいずれかに記載の太陽電池用反射体。
- [0042] (36) 長手方向および幅方向の引裂強度が6N/mm以上である積層フィルムからなることを特徴とする(32)～(35)のいずれかに記載の太陽電池用反射体。
- [0043] (37) 400nm以下の波長において吸収帯域を有することを特徴とする(32)～(36)のいずれかに記載の太陽電池用反射体。

発明の効果

- [0044] 本発明の積層フィルムは、上記の構成により加熱や経時による光学特性の変化がなく、層間での剥離がほとんど生じないものである。
- [0045] また、A層とB層の総積層数が250層以上であり、B層の序列番号と層厚みを線形近似した際の相関係数の2乗値が0.4以上1以下とすることにより、反射ピークの帯域幅が広い場合でも、高反射率かつ反射ピーク内の反射率の分布がほとんどなく、かつシャープな波長カットが可能となるものである。
- [0046] また、A層とB層の総積層数が250層以上であり、B層の序列番号と層厚みを2次の多項式近似した際の相関係数の2乗値が0.4以上1以下であるので、反射ピーク内の反射率の分布がさらにならないものである。

[0047] また、下記式で求まるB層の積層むらMが20%以下とすることにより、反射ピークの帯域幅が狭いものとなる。

[0048] $M = s/a \times 100$

M:B層の積層むら(%)

s:B層の標準偏差(nm)

a:B層の平均層厚み(nm)

また、反射率が30%以下である高次の反射帯域の次数が2次以上4次以下であるので、近赤外線を反射する無色のフィルム設計しようとした際、高次の反射のために実際には着色したように見えたりする問題や、可視光線を反射するフィルムの場合は反射フィルムの色純度が低下したり、高次の反射として紫外線が反射されるためにフィルターなどとして用いた場合には周辺部材の劣化を促進するといった問題がほとんど起こらないものである。

[0049] また、フィルム幅方向の異なる位置における反射ピークの反射率の差が±10%以内であるので、大面積で利用可能である。

[0050] また、幅 $20\mu m$ 以上の傷の数が、 $20個/m^2$ 以下であるので、歩留まりが高く生産性に優れるものである。

[0051] また、積層フィルムの厚みがフィルムの長手方向または幅方向に周期的に変化した積層フィルムとすることにより、周期的に色が変化した従来にはない意匠性をも有するものである。

図面の簡単な説明

[0052] [図1]積層装置およびその構成部品

[図2]スリット部

[図3]スリット部と樹脂供給部とを連結した状態の断面図

[図4]合流装置

[図5]フィードブロック

符号の説明

[0053] 1: 側板

2: 樹脂A供給部

- 3: スリット部
- 3a、3b: スリット
- 4: 樹脂B供給部
- 5: スリット部
- 6: 樹脂A供給部
- 7: スリット部
- 8: 樹脂B供給部
- 9: 側板
- 10: 積層装置 11: 導入口
- 12: 液溜部
- 18: 合流装置
- 22: 側板
- 23: 樹脂A供給部
- 24: スリット部
- 25: 樹脂B供給部
- 26: 側板
- 27: フィードブロックおよびその構成部品

発明を実施するための最良の形態

[0054] 上記目的を達成するため本発明の積層フィルムは、熱可塑性樹脂Aからなる層(A層)と熱可塑性樹脂Aと同一の基本骨格を含む熱可塑性樹脂Bからなる層(B層)を交互にそれぞれ5層以上積層した構造を含んでなり、反射率が30%以上となる反射ピークを少なくとも1つ以上有し、加熱前の反射ピークの反射率と、150°Cの雰囲気下で30分間加熱した後の反射ピークの反射率の差が15%以下でなければならぬ。このようなフィルムは、実際のフィルム加工においてや、実際の使用条件下および長期使用条件下で、積層フィルムの光学的特性の変化が極めて少なく、層間での剥離が極めて生じにくいものである。

[0055] 本発明でいう反射ピークとは、光の波長に対し反射率を測定した際の反射率が30%以上である帯域のことを言う。なお、いくつかの反射ピークが観察される場合には、

もっとも高波長側の帯域のことと定義される。また、特に限定のない場合以外は、本発明の反射率はフィルム表面に対し、垂直な軸との差角が10° の方向から入射した光に対し、分光光度計にて積分球を用いて測定される反射率のことと言う。ここで反射ピークの反射率としては、60%以上であることが好ましく、80%以上であるとさらに好ましい。反射率が80%以上であると極めて高い波長選択ができるため、光学フィルターや意匠性フィルムとして好ましいものである。

[0056] 本発明では、加熱前の反射ピークの反射率(R1)と、150°Cの雰囲気下で30分間加熱した後の反射ピークの反射率(R2)との差(R1-R2)が15%以下でなければならぬが、より好ましくは13%以下であり、さらに好ましくは10%以下である。ここで加熱前の反射率と加熱後の反射率は、同サンプルの同測定位置で比較しなければならず、同じ波長帯域での反射率の差を比較しなければならない。また、反射ピークがいくつか存在する場合は、もっとも高波長側の反射ピークの反射率で比較する。従来は、例えばフィルムの収縮が大きいために、加熱によってフィルム厚みが変化し、加熱前とは違う波長帯域に反射が生じたりしていた。また、別のケースでは、加熱によって、積層フィルムを構成する樹脂の配向や結晶化度が変化するため、樹脂の屈折率の変化が生じ、加熱前に比べ光学性能が変化していた。本発明の積層フィルムはこれらを克服したものである。なお、反射ピークが広帯域である場合は、その75%以上が上記条件を満たしていると良い。さらに、反射ピークの帯域幅が100nm以上の広帯域である場合は、反射ピーク内の反射率平均値が上記条件を満たしてなければならない。

[0057] 本発明における熱可塑性樹脂としては、たとえば、ポリエチレン・ポリプロピレン・ポリスチレン・ポリメチルベンゼンなどのポリオレフィン樹脂、脂環族ポリオレフィン樹脂、ナイロン6・ナイロン66などのポリアミド樹脂、アラミド樹脂、ポリエチレンテレフタレート・ポリブチレンテレフタレート・ポリプロピレンテレフタレート・ポリブチルサクシネート・ポリエチレン-2, 6-ナフタレートなどのポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、4フッ化エチレン樹脂・3フッ化エチレン樹脂・3フッ化塩化エチレン樹脂・4フッ化エチレン-6フッ化プロピレン共重合体・フッ化ビニリデン樹脂などのフッ素樹脂、アクリル樹脂、メタクリル

樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリグリコール酸樹脂、ポリ乳酸樹脂、などを用いることができる。この中で、強度・耐熱性・透明性の観点から、特にポリエステルであることがより好ましい。またこれらの熱可塑性樹脂としてはホモ樹脂であってもよく、共重合または2種類以上のブレンドであってもよい。また、各熱可塑性樹脂中には、各種添加剤、例えば、酸化防止剤、帶電防止剤、結晶核剤、無機粒子、有機粒子、減粘剤、熱安定剤、滑剤、赤外線吸収剤、紫外線吸収剤、屈折率調整のためのドープ剤などが添加されていてもよい。

- [0058] 本発明の熱可塑性樹脂としては、ポリエステルであることがより好ましい。本発明で言うポリエステルとしては、ジカルボン酸成分骨格とジオール成分骨格との重縮合体であるホモポリエステルや共重合ポリエステルのことをいう。ここで、ホモポリエステルとしては、例えばポリエチレンテレフタート、ポリプロピレンテレフタート、ポリブチレンテレフタート、ポリエチレン-2, 6-ナフタート、ポリ-1, 4-シクロヘキサンジメチレンテレフタート、ポリエチレンジフェニルレートなどが代表的なものである。特にポリエチレンテレフタートは、安価であるため、非常に多岐にわたる用途に用いることができ好ましい。
- [0059] また、本発明における共重合ポリエステルとは、次にあげるジカルボン酸骨格を有する成分とジオール骨格を有する成分とより選ばれる少なくとも3つ以上の成分からなる重縮合体のことと定義される。ジカルボン酸骨格を有する成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、シクロヘキサンジカルボン酸とそれらのエステル誘導体などが挙げられる。グリコール骨格を有する成分としては、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタジオール、ジエチレングリコール、ポリアルキレングリコール、2, 2-ビス(4'- β -ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、イソソルベート、1, 4-シクロヘキサンジメタノールなどが挙げられる。
- [0060] 本発明の積層フィルムは、熱可塑性樹脂Aからなる層と熱可塑性樹脂Aと同一の基本骨格を含む熱可塑性樹脂Bからなる層を有していなければならない。ここで基本

骨格とは、樹脂を構成する繰り返し単位のことであり、例えば、一方の樹脂がポリエチレンテレフタレートの場合は、エチレンテレフタレートが基本骨格である。また別の例としては、一方の樹脂がポリエチレンの場合、エチレンが基本骨格である。熱可塑性樹脂Aと熱可塑性樹脂Aと熱可塑性樹脂Bが同一の基本骨格を含む樹脂であると、層間での剥離が生じにくくなるものである。

[0061] また、本発明で言うA層とB層については、A層の面内平均屈折率はB層の面内平均屈折率より相対的に高いものである。特に本発明では、熱可塑性樹脂Aがポリエチレンテレフタレートであり、熱可塑性樹脂Bがシクロヘキサンジメタノールを共重合したポリエステルであることが好ましい。より好ましくは、シクロヘキサンジメタノールの共重合量が15mol%以上60mol%以下であるエチレンテレフタレート重縮合体である。このようにすることにより、高い反射性能を有しながら、特に加熱や経時による光学的特性の変化が小さく、層間での剥離も生じにくくなる。より好ましくは、熱可塑性樹脂Aがポリエチレンテレフタレートであり、熱可塑性樹脂Bがシクロヘキサンジメタノールの共重合量が20mol%以上30mol%以下であるエチレンテレフタレート重縮合体である。熱可塑性樹脂Bがシクロヘキサンジメタノールの共重合量が20mol%以上30mol%以下であるエチレンテレフタレート重縮合体であると、積層フィルムの反射ピークの反射率が高反射率となり、熱履歴による光学特性の変化もさらに少なく、層間接着性も格段に優れ、かつ製膜時のやぶれも生じにくくなり生産性にも優れるものとなる。シクロヘキサンジメタノールの共重合量が20mol%以上30mol%以下であるエチレンテレフタレート重縮合体は、ポリエチレンテレフタレートと非常に強く接着する。また、そのシクロヘキサンジメタノール基は幾何異性体としてシス体あるいはトランス体があり、また配座異性体としてイス型あるいはボート型もあるので、ポリエチレンテレフタレートと共に延伸しても配向結晶化しにくく、高反射率で、熱履歴による光学特性の変化もさらに少なく、製膜時のやぶれも生じにくいものとなったと考えられる。

[0062] 本発明の積層フィルムは、A層とB層の総積層数が250層以上であり、フィルムの一方の表層からのB層の序列番号と各層の厚みを線形近似した際の相関係数の2乗値が0.4以上1以下であることが好ましい。これは、層の厚みが、一方の表面から反対側の表面側に向かうにつれ、一次関数的にある程度の勾配を有して、層厚みが

増加または減少し、かつ非常に高い積層精度を有していることを示しているものである。

[0063] 相関係数の2乗値の求め方について説明する。相関係数を求めるには、まず、透過型電子顕微鏡により、フィルム断面を観察し、層構成に関する情報を得た後、この情報をもとに画像解析によって各層の厚みを計測する。フィルム断面の観察および画像解析に関しては、本発明の評価方法に詳しく記す。次に、得られたB層の厚みについて、もっとも厚い層から5番目に厚い層までと、もっとも薄い層から5番目に薄い層までを間引く。これは、層厚み計測によって生じた異常値を取り除くためと、表面保護層などを計算から除外するためである。間引いたB層について、一方の表面側における最表層を序列番号1として、反対側の表面側に向かうにつれ、順に序列番号を2、3、4とつけ、反対側の最表層まで序列番号をつける。この序列番号とそのB層の厚みを、線形近似し、相関係数の2乗値を得る。線形近似と相関係数の求め方としては、特に限定するものではないが、本発明ではMicrosoft社 EXCELL2000 のグラフ機能を用いた。この場合、相関係数の2乗は R^2 として出力されるものである。相関係数の2乗が0.4以上1以下であると、高反射率かつ広い帯域の反射ピークを有する積層フィルムが容易に得られる。また、反射ピークの反射率分布が小さく、シャープな波長カット性を有する積層フィルムとなる。ここで、反射ピークの反射率の分布とは、帯域幅が広い反射ピークについて、その帯域内における反射率の範囲のことをさす。また、上記のような相関係数の値とすることによって、層間接着性に優れる積層フィルムも容易に得られるようになる。これは、屈折率差は小さいが、層間接着性にすぐれる熱可塑性樹脂Aと熱可塑性樹脂Bの組み合わせを選択しても、高い積層精度を得ることができるため、反射ピークを有するフィルムとすることができるためである。また、相関係数の2乗値としては、より好ましくは0.5以上1以下である。さらに好ましくは、0.6以上0.9以下である。相関係数の2乗値の範囲が狭くなるほど、高反射率となり、かつ反射ピークの反射率分布もさらに小さくなる。ただし、相関係数の2乗値が0.9以上になると、層厚みの変化が大きすぎるために、反射率の分布が大きくなる場合がある。この場合、当然、A層とB層の面内平均屈折率の差を大きくすれば、反射率の分布を小さくすることが可能であるが、層間剥離が起きやすくなる。

[0064] また、本発明の積層フィルムは、A層およびB層を合わせた積層数が250層以上であり、B層の序列番号と各層の厚みを2次の多項式近似した際の相関係数の2乗値が0.4以上1以下であることが好ましい。このような場合、積層精度が非常に高く、かつ線形のような単調な層厚み変化ではないため、さらに反射ピークの反射率分布を低減することが可能となる。従来の積層技術では、特に広い帯域の反射ピークを有する場合、積層数を多くするためにミキサーを使用していた。このため、単調な層厚み変化しか達成し得なかった。しかしながら、本発明では後述する特殊な積層装置を用いるため、層数640層以上でも、高い積層精度で、かつ任意の厚み制御を可能したものである。なお、相関係数の2乗値の求めた方は、前述の線形近似のものと同様であるが、本発明の代表的な例では、Microsoft社 EXCELL2000のグラフ機能を用い、次数2の多項式近似より算出した。また、相関係数の2乗値としては、より好ましくは0.5以上1以下である。さらに好ましくは、0.6以上1.0以下である。相関係数の2乗値の範囲が狭くなるほど、高反射率となり、かつ反射ピークの反射率分布もさらに小さくなる。

[0065] また、本発明の積層フィルムでは、下記式で求まるB層の積層むらMが20%以下であることが好ましい。B層の標準偏差と、平均層厚みは、次のようにして求めた。まず、透過型電子顕微鏡により、フィルム断面を観察し、層構成に関する情報を得た後、この情報をもとに画像解析によって各層の厚みを計測する。フィルム断面の観察および画像解析に関しては、本発明の評価方法に詳しく記す。次に、得られたB層の厚みについて、もっとも厚い層から5番目に厚い層までと、もっとも薄い層から5番目に薄い層までを間引く。これは、層厚み計測によって生じた異常値を取り除くためと、表面保護層などを計算から除外するためである。このようにして得たB層の厚みの値について、標準偏差と平均層厚みを求めた。B層の積層むらMが20%以下であると、非常に帯域幅の狭い反射ピークを有する積層フィルムとなる。このように非常に帯域幅の狭い反射ピークは、反射型フロントスクリーンの反射材として好適である。B層の積層むらMは15%以下であるとより好ましい。Mが10%以下であると、さらに好ましい。

[0066] $M = s / a \times 100$

M:B層の積層むら(%)

s:B層の標準偏差(nm)

a:B層の平均層厚み(nm)

本発明の積層フィルムは、隣接するA層とB層の厚みの比(A層厚み/B層厚み)をZ、反射率が30%以上であるもつとも高波長側の反射ピークにおける低波長端を λ_1 、高波長端を λ_2 とした場合、フィルムを構成するA層のうちの少なくとも一つの層の厚み(nm)が下記式で示されるXA1からXA2の範囲内であり、かつその範囲に含まれるA層の層数が $50 \times (XA2/XA1)^2$ 以上であることが好ましい。より好ましくはその範囲に含まれるA層の層数が $100 \times (XA2/XA1)^2$ 以上、さらに好ましくは $200 \times (XA2/XA1)^2$ 以上である。

$$XA1 = \lambda_1 / (3.2 \times (1+Z))$$

$$XA2 = \lambda_2 / (3.2 \times (1+Z))$$

すなわち、上記条件を満足するA層の層数が $50 \times (XA2/XA1)^2$ 以上であると、反射ピークの反射率の分布が小さくなるのである。上記要件を満たすためには、高い積層精度が達成できなければならない。また、上記条件を満足するA層の層数が $100 \times (XA2/XA1)^2$ 以上であると、より反射ピークの反射率分布が小さくなるため好ましいものとなる。また、 $200 \times (XA2/XA1)^2$ 以上であると、反射ピークの反射率分布が小さくとなるとともに、反射ピーク端が非常にシャープとなり、反射ピーク端の分解能が50nm以下となるためさらに好ましいものである。

[0067] ここで、隣接するA層とB層の厚みの比(A層厚み/B層厚み)Zは、積層フィルムの反射性能に寄与するA層とB層からなる構成中において、半数個以上の隣接するA層とB層の比の平均値を意味する。ここで、積層フィルムの反射性能に寄与するA層とB層とは、層厚みが30nm以上800nm以上の範囲内にあるA層およびB層のことを言う。また、低波長端 λ_1 と高波長端 λ_2 はそれぞれ、反射ピーク端の反射率が30%より低くなる低波長側の波長と高波長側の波長と定義される。

[0068] 本発明の積層フィルムでは、フィルムを構成するB層の厚み(nm)が下記式で示されるXB1からXB2の範囲の厚みである層を少なくとも1層含んでなり、かつその範囲に含まれるB層の層数が $50 \times (XA2/XA1)^2$ 以上であることが好ましい。より好まし

くはその範囲に含まれるA層の層数が $100 \times (XA2/XA1)^2$ 以上、さらに好ましくは $200 \times (XA2/XA1)^2$ 以上である。

$$XB1 = Z \times XA1$$

$$XB2 = Z \times XA2.$$

[0069] このようにすることにより、反射ピークの反射率分布がさらに抑制できるため、好ましい。特に、B層の層数が $100 \times (XA2/XA1)^2$ 以上であると、より反射ピークの反射率分布が小さくなるため好ましいものとなる。また、 $200 \times (XA2/XA1)^2$ 以上であると、反射ピークの反射率分布が小さくなるとともに、反射ピーク端が非常にシャープとなり、反射ピーク端の分解能が50nm以下となるためさらに好ましいものである。

[0070] A層の厚みおよび／またはB層の厚みがフィルムの表面側から反対表面側に向かうにつれ、XA1からXA2に徐々に変化する部分および／またはXB1からXB2に徐々に変化する部分を含んでなることが好ましい。本発明の積層フィルムは、例えばA層についてはXA1からXA2の範囲の層厚みを有する層を何層か必要量存在させることが好ましいが、その厚みの異なる層の配列に関する序列がランダムであると、反射ピークの反射率分布が大きくなるため、好ましくない。

[0071] また、A層の厚みおよび／またはB層の厚みがフィルム表面側から反対表面側に向かうにつれ、実質的に表面側で層厚みが薄く、フィルム断面中心部で層厚みが厚く変化することが好ましい。このような層構成を以後凸型と言う。凸型の層構成を有する積層フィルムは、反射ピークにおける高波長端が非常にシャープとなるため、高波長側に高い波長分解能を有することを求められるエッジフィルターに最適となる。

[0072] また、A層の厚みおよび／またはB層の厚みがフィルム表面側から反対表面側に向かうにつれ、実質的に表面側では層厚みが厚く、フィルム断面中心部では層厚みが薄く変化することも好ましい。このような層構成を以後凹型と言う。凹型の層構成を有する積層フィルムは、反射ピークにおける低波長端が非常にシャープとなるため、低波長側に高い波長分解能を有することを求められるエッジフィルターに最適となる。

[0073] 本発明の積層フィルムでは、隣接するA層とB層の厚みの比Zが0.8以上5以下であることが好ましい。より好ましくは0.9以上1.1以下である。厚みの比Zが0.8より小さいか、5より大きくなると反射率が小さくなるとともに、反射帯域内での反射率の分布

が大きくなり好ましくない。また、Zが0.9以上1.1以下であると、反射帯域内での反射率の分布が小さくなるとともに、高次の反射が発生しにくくなるためさらに好ましくなる。

りすぎることによる積層精度の低下に伴う波長選択性の低下を考慮すると、1500層以下であることが好ましい。

[0078] 本発明の積層フィルムでは、反射ピークがいつくか観察される場合がある。反射ピークの波長は原理的に以下の式1によって決定されるものであるが、この反射ピークは1次反射と呼ばれるものである。そして、これを基準として、2次、3次、4次などの高次反射も出現するが、その高次反射の波長としては λ / N (N:次数 2以上の整数)で求められる。

$$2 \times (na \cdot da + nb \cdot db) = \lambda \quad \text{式1}$$

na:A層の面内平均屈折率

nb:B層の面内平均屈折率

da:A層の層厚み(nm)

db:B層の層厚み(nm)

λ :主反射波長(1次反射波長)

ここで、本発明の積層フィルムは、高次の反射帯域のいずれか少なくとも1つが反射率30%以下であることが好ましい。ここで、高次の反射帯域とは、観察されるもつとも高波長側の反射ピークを1次の反射ピークとみなし、この一次の反射ピークの波長 λ を次数N(Nは2以上の整数)で除して求められる各帯域 $\lambda / N \pm 25\text{nm}$ のことを言う。なお、この $\pm 25\text{nm}$ は測定誤差やピーク読み取り誤差や屈折率の波長依存性によるシフトを加味したものである。また、1次の反射ピークが、例えばある波長域 $\lambda_1 \sim \lambda_2$ である場合は、 $\lambda_1 / N \pm 25\text{nm} \sim \lambda_2 / N \pm 25\text{nm}$ の区間が高次の反射帯域である。より好ましくは、高次の反射帯域のいずれか少なくとも1つが反射率20%以下であり、さらに好ましくは反射率が15%以下である。このように高次の反射帯域の反射率が30%以下である高次の反射帯域を少なくとも1つ有することにより、高次の反射帯域による着色や、色純度の低下、紫外線による劣化などがほとんど起きないにくくなるため好適なものとなる。また、その反射率が15%以下であると、ほとんど積層フィルムの表面反射と同レベルとなるため、着色や色純度の低下、紫外線による劣化の促進としてほとんど作用せず最適なものとなる。

[0079] また、本発明の高次の反射帯域の次数が2次以上4次以下であると、より好ましい。

さらに好ましくは、2次以上3次以下である。反射率が30%以下である2次以上4次以下の反射ピーク帯域が少なくとも1つ存在すると、高次の反射帯域による着色や、色純度の低下、紫外線による劣化などの特に顕著な問題を起こす波長領域に強い反射が起きないことを意味するため、好ましいものである。

- [0080] 本発明の積層フィルムでは、フィルム幅方向の異なる位置における反射ピークの反射率の差が±10%以内であることが好ましい。ここで、フィルム幅は、600mm以上とする。また、幅方向の異なる位置は、その両端ー10mm位置と中心位置と決め、これらの位置での反射ピークの反射率を比較して判定する。より好ましくは、±8%以内であり、さらに好ましくは±5%以内である。フィルム幅方向の異なる位置における反射ピークの反射率の差が、±10%以下であると大面積で使用した際でも面内での色純度ムラが許容範囲となるため好ましいものとなる。また、加熱による光学的特性のわずかな変化が起きても、大面積で使用するに耐えうるものとなるため好ましい。
- [0081] 本発明の積層フィルムでは、フィルム幅方向の異なる位置における2次の反射帯域の反射率の差が±5%以内であることが好ましい。より好ましくは、±3%以内である。フィルム幅方向の異なる位置における2次の反射帯域の反射率の差は、フィルムにおける幅方向の積層むらによって生じやすい。これは、従来の積層方法では、幅方向において熱可塑性樹脂Aと熱可塑性樹脂Bの積層比率が異なるためであるが、一次の反射に比較して、高次の反射は一般的に反射率の絶対値が低いため、より顕著に反射率の差として検知されやすい。例えば、PDP用近赤外線フィルターや熱線カットフィルターの用途では、一般に無色透明であることが要求される。この場合、一次の反射ピークが近赤外線帯域になるように設計すると、二次の反射帯域が可視光線帯域となるため、その二次の反射帯域の反射率は低い方が好ましい。その際、従来技術のように幅方向に積層むらに起因した積層比率差が生じると、フィルム幅方向の異なる位置で2次の反射帯域の反射率差が生じ、着色して見えるようになるため好ましくないものである。本発明では、フィルムの幅方向の2次の反射帯域の反射率の差を±5%以内とするため、後述する特殊な積層装置にて達成することを可能としたものである。
- [0082] 本発明の積層フィルムでは、DSC測定(1st Heating)において、0J/g以上5J/

g以下の発熱ピークを有することが好ましい。DSC測定において0J/g以上5J/g以下の発熱ピークを有する場合には、加熱前の反射帯域の反射率と加熱後の反射帯域の反射率の差を10%以下とすることが容易となる。また、層内の接着性もさらに優れたものとなるため良い。

- [0083] 本発明の積層フィルムでは、最表層以外の層に、平均粒子径が20nm以上20 μ m以下の粒子が実質的に含まれていないことが好ましい。積層フィルム内部に平均粒子径が20nm以上20 μ m以下の粒子が含まれていると、透明性が低下したり、拡散反射がおきたりと好ましくない。また、積層精度のみだれの原因となり、反射性能低下を生じるため好ましくない。
- [0084] 本発明の積層フィルムでは、少なくとも片面に3 μ m以上のポリエチレンテレフタレートを主成分とする層を有することが好ましい。より好ましくは、5 μ m以上のポリエチレンテレフタレートを主成分とする層を有する。また、両面に3 μ m以上のポリエチレンテレフタレートを主成分とする層を有するとさらに好ましい。3 μ m以上のポリエチレンテレフタレートからなる層がない場合には、表面に傷が入った場合などに、反射率分布に異常が生じるため好ましくない。また、積層フィルムの表面に易接着層、ハードコート層、耐摩耗性層、反射防止層、色補正層、電磁波シールド層、紫外線吸収層、印刷層、金属層、透明導電層、ガスバリア層、粘着層などの機能性層を形成した場合に、機能性層の屈折率と積層フィルムの層構成によっては、設計外の干渉をおこすため、設計した反射ピーク以外の帯域に、反射が起きたり、干渉むらとなったりするため好ましくなくなるものである。
- [0085] さらに好ましくは、少なくとも片面に、30nm以上300nm以下の易接着層と3 μ m以上のポリエチレンテレフタレート層とからなる層を有する。本発明の積層フィルムは種々の機能性層と複合して用いることもできるため、これら機能性層と容易に接着することが求められる。このため、種々の材料に対し易接着性を発現する層を形成することが望まれるが、本発明のもっとも単純な積層フィルムの構成の表面に易接着層を設けると、干渉むらが発生するため好ましくない。そこで本発明では、易接着層との干渉むらを極力抑制するため、積層フィルムの少なくとも片面に3 μ m以上のポリエチレンテレフタレートからなる層を形成し、さらにその表面に30nm以上300nm以下の易

接着層を形成することが好ましい。易接着層の厚みが30nm未満であつたり、300nmより大きい場合には、干渉縞とよばれる色むらが発生したり、易接着層の接着性が不十分となつたりするため好ましくないものである。

- [0086] 本発明の積層フィルムでは、最表層以外の層に、平均粒子径が20nm以上 $20\mu\text{m}$ 以下の粒子が実質的に含まれていないことが好ましい。積層フィルム内部に平均粒子径が20nm以上 $20\mu\text{m}$ 以下の粒子が含まれていると、透明性が低下したり、拡散反射が起きたりと好ましくない。また、積層精度のみだれの原因となり、反射性能低下を生じるおそれがあるため好ましくない。
- [0087] 本発明の積層フィルムは、幅 $20\mu\text{m}$ 以上の傷の数が、20個／ m^2 以下であることが好ましい。より好ましくは15個／ m^2 以下であり、さらに好ましくは10個／ m^2 以下である。ここで傷の幅とは、傷の長い方向の大きさと定義される。このような傷が存在すると、特に本発明の積層フィルムではフィルムの反射率が特異的に傷のある箇所で変化するため、輝点となり欠点となるため好ましくない。
- [0088] また、本発明の積層フィルムでは、フィルム幅方向、長手方向、長手方向に対し±45°の方向それぞれのヤング率の差が、0.5GPa以下であることが好ましい。より好ましくは、0.4GPa以下であり、さらに好ましくは0.3GPa以下である。本発明の積層フィルムでは、フィルム平面に対して光が入射・受光角度によって反射帯域のシフトが必然的に生じるが、先行技術ではさらに入射・受光角度は同一であっても入射・受光する方向が異なるだけで、反射帯域のシフトが起きていた。本発明ではこの問題を解決するため、フィルム面内での配向差を抑制することが効果的であることを見出したものであり、フィルム幅方向、長手方向、長手方向に対し±45°の方向それぞれのヤング率の差が、0.5GPa以下になると、反射率の入射・受光方向による反射率シフトが問題にならない範囲になるため好ましいものである。
- [0089] また、本発明の積層フィルムでは、その表面に易接着層、易滑層、ハードコート層、帯電防止層、耐摩耗性層、反射防止層、色補正層、電磁波シールド層、紫外線吸収層、印刷層、金属層、透明導電層、ガスバリア層、ホログラム層、剥離層、粘着層、エンボス層、接着層などの機能性層を形成してもよい。
- [0090] 特に本発明の積層フィルムを意匠性フィルムに用いる際には、黒色や反射ピークの

補色となる色を吸収する色吸収層や、アルミ、銀、金、インジウム等の金属層、印刷層、粘着層、エンボス層をフィルム表面に形成することが好ましい。

[0091] また、偽造防止用フィルムに用いる場合には、ホログラム層、印刷層、粘着層、アルミ、銀、金、インジウム等の金属層、 Al_2O_3 、 Sb_2O_3 、 Sb_2S_3 、 As_2S_3 、 BeO 、 Bi_2O_3 、 CdO 、 CdSe 、 CdS 、 CdTe 、 Ce_2O_3 、 Cr_2O_3 、 SiO 、 AgCl 、 Na_3AlF_6 、 SnO_2 、 TiO_2 、 $\text{TiO}_{2,0}$ 、 ZnSe 、 ZnS 、 $\text{ZnO}_{2,0}$ 等の透明金属化合物層をフィルム表面に形成することが望ましい。このような層を積層フィルム表面に形成したフィルムは、特にエンボスホログラム用の材料として好適である。

[0092] また、光学フィルターとして用いる場合には、易滑・易接着層、ハードコート層、帯電防止層、反射防止層、色補正層、電磁波シールド層、紫外線吸収層、赤外線吸収層をフィルム表面に形成することが望ましい。このような機能性層を有する本発明の積層フィルムは、光学フィルターとしても好適である。光学フィルターとしては、プラズマディスプレイにおける近赤外線カットフィルター、液晶ディスプレイにおけるバックライトの3原色を効率的に反射する反射板、プロジェクターからの光(RGB)のみを効率よく反射する反射型フロントスクリーン、各種ディスプレイやCCDカメラなどにおいて3原色を選択的に透過／反射し色純度を高める色調整フィルター、建材や車載用のウインドガラスに用いられる近赤外線／赤外線をカットする熱線遮断フィルムなどが挙げられる。

[0093] 特に本発明の積層フィルムは、PDP用フィルターに好適である。本発明の積層フィルムにおいて、反射ピークを近赤外線領域(820～1200nm)とすることにより、PDPパネルから発せられる近赤外線を効率よく遮断することができ、かつ可視光線域(400～800nm)においては、無色・高透明とすることが可能となる。このような積層フィルムの表面に、反射防止層、ハードコート層、色補正層、電磁波カット層を形成し、PDP表示パネルもしくは表示パネル前に設置された強化ガラスやガラスに貼り合わせることにより、さらに好適なPDP用フィルターとなる。このようなPDPフィルターは、加熱や経時による光学特性の変化がなく、層間での剥離がないため、加工工程や実使用環境下でも品質の劣化がほとんどないとともに、透過率が従来のものより非常に高く、近赤外線のカット率も高いので、PDPの省電力化や輝度向上を達成することが可能

である。

- [0094] また、本発明の積層フィルムは、反射型フロントスクリーンにも好適である。本発明の積層フィルムにおいて、室内照明灯の波長に極力重ならないように、かつプロジェクターからの出射波長だけを効率よく反射する反射帯域に設計することにより、明光下でも高コントラストなフロントスクリーンとすることが可能となる。本発明の積層フィルムを反射型のフロントスクリーンとする場合には、表面保護層、ハードコート層、拡散層、異方拡散層、黒色層、粘着層、色補正層、布などと貼り合わせることにより、さらに好適なものとなる。本発明の積層フィルムを反射型フロントスクリーンに用いると、明光下でも高いコントラストが得られることが可能となり、かつ加熱や経時による光学特性の低下がなく、実際の使用下でも層間の剥離が生じない。
- [0095] また、本発明のフィルムとしては意匠用フィルムとして好適に用いられる。意匠用フィルムとは色彩や特定の色彩パターンを付与するためのフィルムのことであり、例えば、自動車内装や外装に用いられるデザインのための装飾フィルム、各種包装に用いられるデザインのための装飾フィルム、紙幣や金券や商品券や有価証券などに使われる真偽判定を目的とした偽造防止用フィルム、ホログラムの基材用または反射材用フィルムなどがあげられる。
- [0096] 本発明の積層フィルムでは、その厚みがフィルムの長手方向または幅方向に周期的に変化しているとより好ましい。このようにフィルム厚みが長手方向または幅方向に周期的に変化すると、反射波長ピークの波長がその厚み変動に対応するため、例えば可視広域に反射ピークを有する場合にはフィルム内で周期的に色が変化した従来にはない意匠性を付与できるようになる。このため、意匠性フィルムや偽造防止用フィルムと好適となる。
- [0097] この周期的な厚みの変化率R($R = \text{最大厚み} / \text{最小厚み} \times 100(\%)$)の好ましい範囲は、5～500%である。厚みの変化率が5%以上であれば反射干渉色の変化が大きくなるため、意匠性に優れたものとなり、500%以下であれば生産性の観点から好ましい。また、厚み変化率のより好ましい範囲としては7～300%、さらに好ましい範囲は10～200%である。
- [0098] フィルム厚みを周期的に変化させる方法には、(1)フィルム押出工程にて、周期的に

吐出量を変化させる。(2)フィルムキャスト工程にて、キャスト速度を周期的に変化させる。(3)フィルムキャスト工程の静電印可装置で、電圧もしくは電流を周期的に変化させる。(4)縦延伸工程にて、延伸張力の立ち上がりない高温で延伸する。(5)口金ダイボルトを機械的・熱的に作動させ、口金リップ間隔を変化させる。などの方法が好ましく用いられるが、本発明のフィルムの製造方法は、もちろんこれに限定されるものではない。

[0099] これらの中での方法で、種々のサイン波、三角波、矩形波、鋸波、インパルス波などの種々の厚み周期変化で任意に効率よく調整できるフィルムキャスト工程の静電印可装置で、電圧もしくは電流を周期的に変化させる方法が、任意の厚みの変化率に調整できるためより好ましい。

[0100] また、フィルムの厚みの変動周期を解析する方法は、フィルム厚みを連続的に測定し、そこで得られたデータのフーリエ変換(以下、「FFT処理」と称する)を行って評価する方法が好ましく用いられる。FFT処理については、例えば、「技術者の数学1」初版(共立出版株式会社 共立全書516頁)などにフーリエ変換の理論について、「光学」初版(共立出版株式会社)などにFFT処理の手法について記載があるとおりである。本発明の積層フィルムにおいては、フーリエ変換解析した際に、0.5～100000(1/m)の波数におけるPw値が0.04～25のスペクトルピークが、1つ以上観察されることが好ましい。このピークが観察される波数帯のより好ましい範囲は、1～10000(1/m)であり、さらに好ましくは10～1000(1/m)である。また、観察されるPw値のより好ましい範囲は0.1～20であり、さらに好ましくは0.2～10、最も好ましくは0.3～5である。波数帯が上記範囲内であれば、本発明のフィルムを偽造防止用途などに使用したときに好ましく用いることができ、また、Pw値が上記範囲内であれば、周期性が観察しやすくなるために好ましい。

[0101] ここで、Pwとは厚み変化データを、厚みの絶対値に変換し、その平均値を厚み変化の中心値となるように変換したデータを用いて、解析に供し、FFT処理により、得られた実数部をan、虚数部をbnとした場合の次式で決定される、ある波数におけるスペクトル強度Pwnのことである。

$$P_{wn} = 2(an^2 + bn^2)^{1/2} / N$$

n:波数(m⁻¹)

N:測定数

また、このピークの半値幅をkw、ピーク波数をktとすると、kw/ktの好ましい範囲としては0.001～0.5、より好ましくは0.01～0.2、最も好ましくは0.1～0.2である。kw/ktが上記範囲である場合、得られたフィルムは非常に意匠性に優れたものとなるほか、偽造防止用フィルムとした場合にはホログラム層と同時に、積層フィルム自体に暗号機能や真偽判定機能が備わるため、二重のセキュリティ効果があり好ましい。

[0102] また、本発明の積層フィルムは太陽電池用反射体として好適である。さらには、300～2500nmの範囲において反射率が80%以上である反射ピークを有すると、太陽電池用反射体としてより好適である。より好ましくは、300～2500nmの範囲において反射率が90%以上である反射ピークを有する太陽電池用反射体である。また、もっとも好ましくは、少なくとも450nm～1100nmの範囲の反射率が80%以上である太陽電池用反射体である。太陽電池としては、シリコン型(単結晶、多結晶、アモルファス)、化合物型、色素増感型などがあるが、発電コストの点でシリコン型が多く用いられている。これらの太陽電池においては、バックシートと呼ばれる太陽電池用反射体が用いられている。この反射体は、セルを透過もしくはセルを透過しなかった太陽光を反射することにより、発電効率を高めるものであるが、従来は顔料を分散した白色シートが多く用いられていた。本発明の積層フィルムを用いることにより、より高い反射率が得られるために発電効率が向上するとともに、実使用時の加熱によって反射率が低下することができないため長期にわたって高い効率を維持できるようになるものである。また、より高い発電効率が得られるようになるとともに、300～2500nmの範囲において反射率が80%以上である反射ピークを有すると、太陽電池セルで光電変換可能な波長のみを効率良く反射することが可能であるため、太陽電池セルの温度上昇を防止する効果により、さらに発電効率を向上できることを見出したものである。従って、反射率が90%、さらに反射率が95%以上になるほど、より高い発電効率となり好ましい。また、少なくとも450nm～1100nmの範囲の反射率が80%以上であると、特にシリコン型の太陽電池セルにおいて、さらに高い発電効率となるため好まし

い。また、300～2500nmの範囲において反射率が80%以上である反射帯域を有すると、集光型太陽電池用のミラーやフィルターとしても好適である。ここで、集光型太陽電池とは、太陽電池セルにミラーやレンズを使って太陽光を集光し発電するシステムのことである。本発明の積層フィルムを集光する装置に用いれば、太陽電池セルにとって光電変換可能な太陽光の波長だけを取り出すことができるため、セルの昇温を防ぐことができるとともに、本発明の特徴である加熱や経時による光学特性の低下や層間剥離が生じにくいため、屋外の厳しい環境下でさえ性能の変化がほとんどないので、経時による発電効率の低下を非常に小さくすることが可能となる。なお、セルがシリコン型の集光型太陽電池で、集光装置がミラー型である場合、本発明の積層フィルムは少なくとも450～1050nmの範囲の反射率が90%以上であり、1200～2000nmの反射率が30%以下であることが好ましく、この積層フィルムをミラーとして用いると、高い発電効率を得ることが可能となる。また、セルがシリコン型の集光型太陽電池で、集光装置がレンズ型である場合、本発明の積層フィルムは少なくとも450～1050nmの範囲の反射率が20%以下であり、1100～2000nmの反射率が90%以上であることが好ましく、この積層フィルムをレンズの前後にフィルターとして設置すると、高い発電効率を得ることが可能となる。

本発明の太陽電池用反射体は、水蒸気透過率が $2\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以下であることが好ましい。より好ましくは、 $1\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以下である。水蒸気透過率が $2\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以下であると、加熱・加湿下における経時での太陽電池セルの劣化やバックシート反射率の低下による発電効率の低下や、伸度の低下による機械特性の低下が抑制されつつ、従来よりも高い発電効率となるため好ましい。これを達成するためには、本発明の太陽電池用反射体が、蒸着により形成可能なシリカ層、アルミナ層、アルミ層のいずれかや、アルミ箔を有してなることが好ましい。また、 $1\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ を達成するためには、厚みが $10\ \mu\text{m}$ 以上のアルミ箔を有してなることが好ましい。

[0103] 本発明の太陽電池用反射体は、 85°C 湿度85%における耐加水分解性が1000時間以上であることが好ましい。ここで言う耐加水分解性とは、JIS C8917 耐湿性試験B-2(1998)のことと定義される。耐加水分解性が1000時間以上であると、経時での太陽電池セルの劣化やバックシート反射率の低下による発電効率の低下や、

伸度の低下による機械特性の低下が抑制されつつ、従来よりも高い発電効率となるため好ましい。これを達成するためには、本発明の太陽電池用反射体を構成する積層フィルムが、固有粘度0.68以上のエチレンテレフタレート重縮合体もしくはその共重合体、エチレンナフタレート重縮合体もしくはその共重合体、シクロヘキサンジメタノール重縮合体もしくはその共重合体のいずれかからなる層を有することが好ましい。特に、固有粘度0.68以上のポリエチレンテレフタレートからなる層と、シクロヘキサンジメタノールを共重合したエチレンテレフタレート重縮合体からなる層を有する積層フィルムの場合、低コストで製造可能なほか、屈折率差が大きくなるため高い反射率が得られやすいとともに、高い耐加水分解性も得られるため好ましいものである。

[0104] 本発明の太陽電池用反射体は長手方向および幅方向の引裂強度が6N/mm以上である積層フィルムからなることが好ましい。より好ましくは、12N/mm以上である。特に上限は限定されないが、150N/mm以下である。引裂強度が6N/mm以上であると、太陽電池として、EVA(エチレンビニルアセテート)とバックシートを貼り合わせるが、貼りあわせに失敗して剥がしても、反射シートが劈開したりするようなことがなくなるため、好ましい。また、引裂強度が6N/mm以上であると、集光型太陽電池の反射板とした際も、屋外環境下で簡単に破れるようなことも起きにくくなるため好ましい。また、引裂強度が高くなるほど劈開せずに剥がしやすくなるため、さらに好ましくなるものである。これを達成するためには、ポリエチレンテレフタレートからなる層と、シクロヘキサンジメタノールを共重合したエチレンテレフタレート重縮合体からなる層を有する積層フィルムであることが好ましい。また、引裂強度を12N/mm以上とするためには、積層フィルムを構成するポリエチレンテレフタレート(A)とシクロヘキサンジメタノールを共重合したエチレンテレフタレート重縮合体(B)の重量割合(A/B)が0.8以上5以下であることが好ましい。

[0105] 本発明の太陽電池用反射体は、400nm以下の波長において吸収帯域を有することが好ましい。400nm以下の波長において吸収帯域を有すると、紫外線によるバックシートの劣化が抑制され、発電効率の低下や機械特性の低下が抑えられるようになるものである。

[0106] 次に、本発明の積層フィルムの好ましい製造方法を以下に説明する。

- [0107] 2種類の熱可塑性樹脂AおよびBをペレットなどの形態で用意する。ペレットは、必要に応じて、熱風中あるいは真空中で乾燥された後、別々の押出機に供給される。押出機内において、融点以上に加熱溶融された樹脂は、ギヤポンプ等で樹脂の押出量を均一化され、フィルタ等を介して異物や変性した樹脂などを取り除かれる。
- [0108] これらの2台以上の押出機を用いて異なる流路から送り出された熱可塑性樹脂AおよびBは、次に多層積層装置に送り込まれる。多層積層装置としては、マルチマニホールドダイやフィールドブロックやスタティックミキサー等を用いることができる。また、これらを任意に組み合わせても良い。ここで本発明の効果を効率よく得るためにには、各層ごとの層厚みを個別に制御できるマルチマニホールドダイもしくはフィードブロックが好ましい。さらに各層の厚みを精度良く制御するためには、加工精度0.1mm以下のワイヤー放電加工にて、各層の流量を調整する微細スリットを設けたフィードブロックが好ましい。また、この際、樹脂温度の不均一性を低減するため、熱媒循環方式による加熱が好ましい。また、フィードブロック内の壁面抵抗を抑制するため、壁面の粗さを0.4S以下にするか、室温下における水との接触角が30°以上であると良い。このような装置を用いることにより、高い積層精度が達成されるため、容易に反射ピークを有する積層フィルムを得ることが可能となる。
- [0109] また、ここで本発明の第一の特徴である反射ピークを少なくとも1つ以上有するためには、A層とB層を交互にそれぞれ5層以上積層する事が重要である。また、各層の層厚みは、下記式1に基づいて所望する反射ピークが得られるように設計することが必要である。また、本発明の好ましい態様である反射ピークの反射率が60%以上であるためには、A層とB層を合わせた総積層数が50層以上であることが好ましい。また、本発明のさらに好ましい態様である反射ピークの反射率が80%以上であるためには、総積層数100層以上であることが好ましい。

$$2 \times (na \cdot da + nb \cdot db) = \lambda \quad \text{式1}$$

na:A層の面内平均屈折率

nb:B層の面内平均屈折率

da:A層の層厚み(nm)

db:B層の層厚み(nm)

λ : 主反射波長(1次反射波長)

本発明のさらに好ましい多層積層装置としては、多数の微細スリットを有する部材を少なくとも別個に2個以上含むフィードブロック(図1ー図4)を用いることが好ましい。このようなフィードブロックを用いると、装置が極端に大型化することがないため、熱劣化による異物が少なく、積層数が極端に多い場合でも、高精度な積層が可能となる。また、幅方向の積層精度も従来技術に比較して格段に向上する。また、任意の層厚み構成を形成することも可能となる。このため、本発明の好ましい態様である以下の構成を達成することが容易になる。

- a) 反射ピークの反射率が80%以上である。
- b) A層とB層の総積層数が250層以上であり、フィルムの一方の表層からのB層の序列番号と各層の厚みを線形近似した際の相関係数の2乗値が0.4以上1以下である。
- c) A層およびB層を合わせた積層数が250層以上であり、B層の序列番号と層厚みを2次の多項式近似した際の相関係数の2乗値が0.4以上1以下である。
- d) 隣接するA層とB層の厚みの比(A層厚み/B層厚み)をZ、反射率が30%以上であるとともに高波長側の反射帯域における低波長端を λ_1 、高波長端を λ_2 とした場合、フィルムを構成するA層の厚み(nm)が下記式で示されるXA1からXA2の範囲の厚みを少なくとも含んでなり、かつその範囲に含まれるA層の層数が $200 \times (XA2/XA1)^2$ 以上である。

$$[0110] \quad XA1 = \lambda_1 / (3.2 \times (1+Z))$$

$$XA2 = \lambda_2 / (3.2 \times (1+Z))$$

- e) フィルムを構成するB層の厚み(nm)が下記式で示されるXB1からXB2の範囲の厚みを少なくとも含んでなり、かつその範囲に含まれるB層の層数が、 $200 \times (XA2/XA1)^2$ 以上である。

$$[0111] \quad XB1 = Z \times XA1$$

$$XB2 = Z \times XA2.$$

- f) A層の厚みおよび/またはB層の厚みがフィルムの表面側から反対表面側に向かうにつれ、XA1からXA2に徐々に変化する部分および/またはXB1からXB2に徐

々に変化する部分を含んでなる。

g) A層の厚みおよび／またはB層の厚みがフィルム表面側から反対表面側に向かうにつれ、実質的に表面側で層厚みが薄く、フィルム断面中心部で層厚みが厚く変化する。

h) A層の厚みおよび／またはB層の厚みがフィルム表面側から反対表面側に向かうにつれ、実質的に表面側で層厚みが厚く、フィルム断面中心部で層厚みが薄く変化する。

i) また、隣接するA層とB層の厚みの比のばらつきが±20%以下である。

j) 熱可塑性樹脂Aからなる層(A層)と熱可塑性樹脂Bからなる層(B層)を交互にそれぞれ640層以上含む。

k) フィルム幅方向の異なる位置における反射帯域の反射率の差が±5%以内である。

l) フィルム幅方向の異なる位置における2次の反射帯域の反射率の差が±3%以内である

図1は、当該フィードブロックにおいて別個に供給される樹脂A, Bから積層を形成する部分(「積層装置」と呼ぶ。)を示したものである。図1において、部材1～9がこの順に重ねられ、積層装置10を形成する。

[0112] 図1の積層装置10は、樹脂導入部材2, 4, 6, 8に由来して4つの樹脂導入口を有するが、例えば樹脂Aを樹脂導入部材2, 6の導入口11から供給し、樹脂Bを樹脂導入部材4, 8の導入口11から供給する。

[0113] すると、

スリット部材3は、樹脂導入部材2から樹脂A、樹脂導入部材4から樹脂Bの供給を受け、

スリット部材5は、樹脂導入部材6から樹脂A、樹脂導入部材4から樹脂Bの供給を受け、

スリット部材7は、樹脂導入部材6から樹脂A、樹脂導入部材8から樹脂Bの供給を受けることになる。

[0114] ここで、各スリットに導入される樹脂の種類は、樹脂導入部材2, 4, 6, 8における液

溜部12の底面とスリット部材における各スリットの端部との位置関係により決定される。すなわち、図3に示すように、スリット部材における各スリットの頂部の稜線13は、スリット部材の厚み方向に対して傾斜を有する(図2(b), (c))。そして、樹脂導入部材2, 4, 6, 8における液溜部12の底面の高さは、前記稜線13の上端部14と下端部15との間の高さに位置する。このことにより、前記稜線13が上がった側からは樹脂導入部材2, 4, 6, 8の液溜部12から樹脂が導入されるが(図3中16)、前記稜線13が下がった側からはスリットが封鎖された状態となり樹脂は導入されない。かくして各スリットごとに樹脂AまたはBが選択的に導入されるので、積層構造を有する樹脂の流れがスリット部材3, 5, 7中に形成され、当該部材3, 5, 7の下方の流出口17より流出する。

- [0115] スリットの形状としては、樹脂が導入される側のスリット面積と樹脂が導入されない側のスリット面積が同一ではないことが好ましい。このような構造とすると、樹脂が導入される側と樹脂が導入されない側での流量分布を低減できるため、幅方向の積層精度が向上する。さらには、(樹脂が導入されない側のスリット面積)／(樹脂が導入される側のスリット面積)が0.2以上0.9以下であることが好ましい。より好ましくは0.5以下である。また、フィードブロック内の圧力損失が1MPa以上となることが好ましい。また、スリット長(図1中Z方向スリット長さの内、長い方)を20mm以上とすることが好ましい。一方、スリットの間隙や長さを調整することにより、各層の厚みを制御することが可能である。
- [0116] また、各スリットに対応したマニホールドを有していることも好ましい。マニホールドにより、スリット内部での幅方向(図1中Y方向)の流速分布が均一化するため、積層されたフィルムの幅方向の積層比率を均一化することができ、大面積のフィルムでも精度良く積層することが可能となり、反射ピークの反射率を精度良く制御することができる。
- [0117] また、一つの液溜部から二つ以上のスリット部材へ樹脂を供給することがより好ましい。このようにすると、例えわずかにスリット内部で幅方向に流量分布が生じていたとしても、次に説明する合流装置にてさらに積層されるため、積層比率としてはトータルでは均一化されるため、高次の反射帯域のむらを低減することが可能となる。

- [0118] 図1に示すようにスリット部材3, 5, 7の下方の流出口17は、3つの樹脂流れの積層構造が並列となる位置関係で配置され、また、樹脂導入部材4, 6によって互いに隔てられている(図4中19L, 20L, 21L)。そこで、図4に示すような合流装置18により、中L-L'からM-M'にかけてのような、流路の規制による配置の転換が行われ(図4中19M, 20M, 21M)、3者の樹脂流れの積層構造も直列となる。当該樹脂流れは図4中M-M'からN-N'にかけて拡幅され、図4中N-N'より下流にて合流する。
- [0119] かくして、極薄の樹脂層の任意かつ高精度な積層が可能となる。従来の装置では、200～300層以上の積層を達成するためには、スクエアーミキサーを併用することが一般的であったが、このような方法では積層流が相似形で変形・積層されるために、上記の好ましい態様であるc) f) g) g)のような任意の層の厚みを調整することが不可能であった。
- [0120] 次に、本発明の第二の特徴である加熱前の反射ピークの反射率と、150°Cの雰囲気下で30分間加熱した後の反射ピークの反射率の差を15%以下とするためには、熱可塑性樹脂Bが通常の条件下では非晶性樹脂であり、その密度が 1.3g/cm^3 以下であるとよい。より好ましくは、積層フィルム中における熱可塑性樹脂Bの密度も 1.3g/cm^3 以下であり、この場合反射率の差を13%以下とすることが容易となる。さらに好ましくは、熱可塑性樹脂Bが通常の条件下では非晶性である樹脂と結晶性である樹脂を、50:50～99:1の割合でコンパウンドした樹脂組成物であり、この場合、加熱前と加熱後の反射率の差を10%以下とすることが容易となる。なお、通常の条件下で非晶性の樹脂とは、DSC測定にて300°Cまで昇温した後、 10^\circ C/min の速度で降温した際に、結晶化発熱ピークの熱量が 3J/g 以下の樹脂のことを言う。また、結晶化発熱ピークの熱量が 3J/g より大きい場合を結晶性樹脂とする。このように結晶性の樹脂と非晶性の樹脂をコンパウンドすると、熱可塑性樹脂Aと熱可塑性樹脂Bの面内平均屈折率差を延伸・熱処理により0.05以上とすることが可能となり、反射率80%以上の反射率を容易に得やすくなるとともに、通常の加工条件温度や経時での加熱による分子配向や結晶性が両者の樹脂のナノアロイ構造によって変化しにくいために、加熱による反射率の低下がほとんどなくなるものである。本発明では、熱可塑性樹脂Aと熱可塑性樹脂Bと同一の基本骨格を含む熱可塑性樹脂Bでなけれ

ばならないが、熱可塑性樹脂Bが非晶性樹脂であってもこれに矛盾するものではない。本発明の好ましい樹脂の組み合わせの一例として、熱可塑性樹脂Aがポリエチレンテレフタレート、熱可塑性樹脂Bがシクロヘキサンジメタノールを20ー30mol%共重合したエチレンテレフタレート重縮合体がある。この場合、同一の基本骨格はエチレンテレフタレートであり、また、シクロヘキサンジメタノールを20ー30mol%共重合したエチレンテレフタレート重縮合体は非晶性樹脂に該当する。また本発明の好ましい樹脂の組み合わせの別例としては、熱可塑性樹脂Aがポリエチレンテレフタレート、熱可塑性樹脂Bがシクロヘキサンジメタノールを共重合したポリエステルとポリエチレンテレフタレートをコンバウンド樹脂である。この場合、シクロヘキサンジメタノールを共重合したポリエステルが非晶性樹脂であれば、例え、シクロヘキサンジメタノールを共重合したポリエステルにエチレンテレフタレートが重縮合されていなくても、ポリエチレンテレフタレートがコンパウンドされているために、同一の基本骨格を有することとなる。

[0121] また、本発明の好ましい態様の一つである反射率が30%以下である高次の反射帯域を少なくとも一つ有するためには、隣接するA層およびB層のほとんどが下記式2をみたすような層構成とするとよい。本発明の効果を効率よく得るためにには下記式2を満たしているとよいが、各々の面内平均屈折率および層厚みについては10%以下のずれが生じても許容できるものである。また、本発明の好ましい態様である反射率が15%以下である高次の反射帯域を少なくとも1つ以上有するためには、層厚みのずれが5%以下であり、その層厚みのずれが隣接する層間で規則だったものではなく、ランダムであることが好ましい。フィルムの幅方向において、反射ピークの反射率が80%以上で、式2を満たすためには非常に高い積層精度が必要であるが、そのような積層精度は従来の方法では容易に安定的に達成することは不可能であったものであり、そのような高い積層精度を達成するためには、特に加工精度0.01mm以下の放電ワイヤー加工にて、表面粗さ0.1S以上0.6S以下を有する100個以上300個以下の微細スリットを有するフィードブロックにて積層し、その後、ダイから吐出部までの流路において厚み方向に拡幅されないことが特に好ましい。また、スリットの形状としては、(樹脂が導入されない側のスリット面積)／(樹脂が導入される側のス

リット面積)が50%以下で、スリット長(図1中Z方向スリット長さの内、長い方)を20m m以上とすることが好ましい。さらに好ましくは、図1ー図4に記載のフィードブロックを用いることが好ましい。

$$na \cdot da = nb \cdot db \times (N-1) \quad \text{式2}$$

na:A層の面内平均屈折率

nb:B層の面内平均屈折率

da:A層の層厚み(nm)

db:B層の層厚み(nm)

N:次数(2以上の整数)

また、本発明の好ましい態様である反射率が30%以下である高次の反射帯域の次數が2次以上4次以下を達成するためには、式2においてNが2以上4以下であることが好ましい。

[0122] また、本発明においては、反射ピークの波長帯域を広げるために、A層の厚みあるいは／およびB層の厚みがフィルムの表面側から反対表面側に向かうにつれ、徐々に厚くなる部分を含んでなることが好ましく、さらに好ましくはほぼフィルム断面全体にわたって、A層の厚みあるいは／およびB層の厚みがフィルム表面側から反対表面側に向かうにつれ、徐々に厚くなるものである。

[0123] 一方、A層の厚みあるいは／およびB層の厚みが、フィルム表面側から反対表面側に向かうにつれ変化し、実質的にフィルム断面中心部で層厚みが厚くなる凸型であることも好ましい。このような場合は、反射波長帯域における高波長端が非常にシャープとなるため、高波長側に高い波長分解能を有することを求められるエッジフィルターに最適となる。

[0124] また、A層の厚みあるいは／およびB層の厚みが、フィルム表面側から反対表面側に向かうにつれ変化し、実質的にフィルム断面中心部で層厚みが薄くなる凹型であることも好ましい。このような場合は、反射波長帯域における低波長端が非常にシャープとなるため、低波長側に高い波長分解能を有することを求められるエッジフィルターに最適となる。

[0125] これらのように設計する反射フィルムの特性に応じて、最適な積層構成とするこ

重要であるが、本発明では、総積層数が非常に多い場合でも、図1～図4に例示した多層積層装置を用いることにより、各層の厚みをスリットの形状(長さ、幅)で調整できるため、任意の層厚みを達成することができるため、最適な積層構成を実現することが可能となったものである。

- [0126] 本発明の好ましい態様の一つである、A層とB層の総積層数が250層以上であり、フィルムの一方の表層からのB層の序列番号と各層の厚みを線形近似した際の相関係数の2乗値が0.4以上1以下とするには、図1～4に例示した装置を用いることが好ましい。本装置を用いた場合、相関係数の2乗値の調整方法としては、実質歴な層厚みの変化量(実質的な最大厚みを基準として、実質的な最小厚みの変化の割合)が15%以上あると、相関係数の2乗値を0.4以上とすることが容易となる。また、相関係数の2乗値を0.5以上とするには、層厚みの変化率を20%以上とし、スリットの長さを40mm以上とするとよい。さらに、相関係数の2乗値を0.7以上とするには、スリットの長さを50mm以上とするとよい。
- [0127] また、本発明の好ましい態様の一つである、A層およびB層を合わせた積層数が250層以上であり、B層の序列番号と層厚みを2次の多項式近似した際の相関係数の2乗値が0.4以上1以下とする場合も、図1～4に例示した装置を用いることが好ましい。本装置を用いた場合、相関係数の2乗値の調整方法としては、設計した2次関数分布となる層厚みとなるように、スリットの形状および／またはスリット間隙を調整する。このようにすることにより、相関係数の2乗値を0.7以上とすることが容易となる。
- [0128] さて、このようにして得られた溶融積層体は、次にダイにて目的の形状に成形された後、吐出される。ここで、シート状に成型するダイとしては、ダイ内での積層体の拡幅率が1倍以上100倍以下であることが好ましい。より好ましくは、1倍以上50倍以下である。ダイ内での積層体の拡幅率が100倍より大きいと、積層体表層部の積層厚みの乱れが大きくなるため好ましくない。ダイ内での積層体の拡幅率が1倍以上100倍以下であることにより、積層フィルムの幅方向における反射率の差を±10%以内にすることが容易となる。また、幅方向における反射率の差を±5%以下とするには、溶融積層が層流状態にて流動する流路過程において、フィルム厚み方向に流路が拡大されないことが好ましい。一旦、高い精度で積層された溶融積層体を流路中で

厚み方向に拡幅すると、表層部の流速と中央部の流速とに大きな差が生じ、まずフィルム厚み方向で積層厚みが徐々に変化する傾斜構造が生じ、さらにこれをシート状に成形するために拡幅(フィルム幅方向に流路を広げる)すると、流速の早い幅方向中央部の積層体の傾斜構造がより拡大されるため、結果として得られるシートは幅方向における反射率の差を±5%以下とすることは困難となるものである。

[0129] そして、ダイから吐出された多層に積層されたシートは、キャスティングドラム等の冷却体上に押し出され、冷却固化され、キャスティングフィルムが得られる。この際、ワイヤー状、テープ状、針状あるいはナイフ状等の電極を用いて、静電気力によりキャスティングドラム等の冷却体に密着させ急冷固化させる方法や、 slit状、spot状、面状の装置からエアーを吹き出してキャスティングドラム等の冷却体に密着させ急冷固化させる方法、ニップロールにて冷却体に密着させ急冷固化させる方法が好ましい。

[0130] ここで、本発明のフィルムの好ましい態様のひとつであるフィルム厚みを周期的に変化させる方法としては、(1)フィルム押出工程にて、周期的に吐出量を変化させる。(2)フィルムキャスト工程にて、キャスト速度を周期的に変化させる。(3)フィルムキャスト工程の静電印可装置で、電圧もしくは電流を周期的に変化させる。(4)縦延伸工程にて、延伸張力の立ち上がりない高温で延伸する。(5)口金ダイボルトを機械的・熱的に作動させ、口金リップ間隔を変化させる。などの方法が好ましく用いられるが、本発明のフィルムの製造方法は、もちろんこれに限定されるものではない。

[0131] これらの方針の中で、種々のサイン波、三角波、矩形波、鋸波、インパルス波などの種々の厚み周期変化で任意に効率よく調整できるフィルムキャスト工程の静電印可装置で、電圧もしくは電流を周期的に変化させる方法が、より好ましい。

[0132] このようにして得られたキャスティングフィルムは、必要に応じて二軸延伸することが好ましい。二軸延伸とは、長手方向および幅方向に延伸することをいう。延伸は、逐次に二方向に延伸しても良いし、同時に二方向に延伸してもよい。また、さらに長手および／または幅方向に再延伸を行ってもよい。特に本発明では、面内の配向差を抑制できる点や、表面傷を抑制する観点から、同時二軸延伸を用いることが好ましい。

- [0133] 逐次二軸延伸の場合についてまず説明する。ここで、長手方向への延伸とは、フィルムに長手方向の分子配向を与えるための延伸を言い、通常は、ロールの周速差により施され、この延伸は1段階で行ってもよく、また、複数本のロール対を使用して多段階に行っても良い。延伸の倍率としては樹脂の種類により異なるが、通常、2～15倍が好ましく、積層フィルムを構成する樹脂のいずれかにポリエチレンテレフタレートを用いた場合には、2～7倍が特に好ましく用いられる。また、延伸温度としては積層フィルムを構成する樹脂のガラス転移温度～ガラス転移温度+100°Cが好ましい。
- [0134] このようにして得られた一軸延伸されたフィルムに、必要に応じてコロナ処理やフレーム処理、プラズマ処理などの表面処理を施した後、易滑性、易接着性、帯電防止性などの機能をインラインコーティングにより付与してもよい。
- [0135] また、幅方向の延伸とは、フィルムに幅方向の配向を与えるための延伸を言い、通常は、テンターを用いて、フィルムの両端をクリップで把持しながら搬送して、幅方向に延伸する。延伸の倍率としては樹脂の種類により異なるが、通常、2～15倍が好ましく、積層フィルムを構成する樹脂のいずれかにポリエチレンテレフタレートを用いた場合には、2～7倍が特に好ましく用いられる。また、延伸温度としては積層フィルムを構成する樹脂のガラス転移温度～ガラス転移温度+120°Cが好ましい。
- [0136] こうして二軸延伸されたフィルムは、平面性、寸法安定性を付与するために、テンターノ内で延伸温度以上融点以下の熱処理を行うのが好ましい。このようにして熱処理された後、均一に徐冷後、室温まで冷やして巻き取られる。また、必要に応じて、熱処理から徐冷の際に弛緩処理などを併用してもよい。
- [0137] 同時二軸延伸の場合について次に説明する。同時二軸延伸の場合、幅方向における反射ピークの反射率の差が±10%以下にすることが容易となるため好ましい。同時二軸延伸の場合には、得られたキャストフィルムに、必要に応じてコロナ処理やフレーム処理、プラズマ処理などの表面処理を施した後、易滑性、易接着性、帯電防止性などの機能をインラインコーティングにより付与してもよい。
- [0138] 次に、キャストフィルムを、同時二軸テンターへ導き、フィルムの両端をクリップで把持しながら搬送して、長手方向と幅方向に同時および／または段階的に延伸する。同時二軸延伸機としては、パンタグラフ方式、スクリュー方式、駆動モーター方式、リ

ニアモーター方式があるが、任意に延伸倍率を変更可能であり、任意の場所で弛緩処理を行うことができる駆動モーター方式もしくはリニアモーター方式が好ましい。延伸の倍率としては樹脂の種類により異なるが、通常、面積倍率として6～50倍が好ましく、積層フィルムを構成する樹脂のいずれかにポリエチレンテレフタレートを用いた場合には、面積倍率として8～30倍が特に好ましく用いられる。特に同時二軸延伸の場合には、面内の配向差を抑制するために、長手方向と幅方向の延伸倍率を同一とするとともに、延伸速度もほぼ等しくなるようにすることが好ましい。また、延伸温度としては積層フィルムを構成する樹脂のガラス転移温度～ガラス転移温度+120°Cが好ましい。

[0139] こうして二軸延伸されたフィルムは、平面性、寸法安定性を付与するために、引き続きテンダー内で延伸温度以上融点以下の熱処理を行うのが好ましい。この熱処理の際に、幅方向での主配向軸の分布を抑制するため、熱処理ゾーンに入る直前および／あるいは直後に瞬時に長手方向に弛緩処理することが好ましい。このようにして熱処理された後、均一に徐冷後、室温まで冷やして巻き取られる。また、必要に応じて、熱処理から徐冷の際に長手方向および／あるいは幅方向に弛緩処理を行っても良い。熱処理ゾーンに入る直前および／あるいは直後に瞬時に長手方向に弛緩処理すると、フィルム幅方向の反射率の差を±8%以下にできるため好ましい。

実施例

[0140] 本発明に使用した物性値の評価法を記載する。

(物性値の評価法)

(1) フィルム断面観察

フィルムの層構成は、ミクロトームを用いて断面を切り出したサンプルについて、電子顕微鏡観察により求めた。すなわち、透過型電子顕微鏡HU-12型((株)日立製作所製)を用い、フィルムの断面を40000倍に拡大観察し、断面写真を撮影、した。本発明の実施例では十分なコントラストが得られたため実施しなかったが、用いる熱可塑性樹脂の組み合わせによっては公知のRuO₄やOsO₄などを使用した染色技術を用いてコントラストを高めても良い。

[0141] (2) 反射率

日立製作所製 分光光度計(U-3410 Spectrophotometer)にφ60積分球130-0632((株)日立製作所)および10° 傾斜スペーサーを取り付け反射率を測定した。なお、バンドパラメーターは2/servoとし、ゲインは3と設定し、187nm～2600nmの範囲を120nm/min. の検出速度で測定した。また、反射率を基準化するため、標準反射板として付属のBaSO₄板を用いた。また、反射ピークの波長は、ピクトップとなる波長とした。また、反射率が30%以上の波長帯域が100nm以上の範囲を有する場合は、反射ピークの波長を反射率が30%以上である領域で表した。また、その反射率は、反射率が30%以上となる高波長端-30nm-反射率が30%以上となる低波長端+30nmの帯域内の反射率を平均化して求めた。また、反射率が30%以上となる高波長端-30nm以下反射率が30%以上となる低波長端+30nm以上の帯域内の最大反射率と最小反射率の差を反射ピーク内の反射率の範囲と規定した。なお、本評価法では相対反射率となるため、反射率は100%以上となる場合もある。

[0142] (3) 固有粘度

オルトクロロフェノール中、25°Cで測定した溶液粘度から、算出した。また、溶液粘度はオストワルド粘度計を用いて測定した。単位は[dl/g]で示した。なお、n数は3とし、その平均値を採用した。

[0143] (4) フィルムの厚み変動

アンリツ株式会社製フィルムシックネステスタ「KG601A」および電子マイクロメータ「K306C」を用い、フィルムの長手方向に30mm幅、10m長にサンプリングしたフィルムを連続的に厚みを測定した。フィルム厚みの変化率は、フィルム長さ1m内での最大厚みと最小厚みの差を、平均厚みで割り、100を乗じた値(%)とした。なお、このフィルム厚みの変化率についてはn数5回で測定した。

[0144] (5) フィルムの厚み変動のフーリエ解析

上述の長手方向厚み変動測定時に、電子マイクロメータからの出力をKEYENCE「NR-1000」を用いて数値化処理し、コンピュータに取り込んだ。データの取り込みは、約1m長の厚み変動測定中に、0.1秒の間隔で1024点サンプリングした(0.6m/minで搬送測定しているため(低速巻取りモータ使用)、0.1秒×1024×0.6m

／分÷60秒／分で、約1mの厚み変動データを取り込み)。このように取り込んだ数値データをMicrosoft社のExcel2000を用いて定量的な厚みに変換し)、その厚み変動についてフーリエ変換(FFT)処理を施した。この時、厚み変化データを、厚みの絶対値に変換し、その平均値を厚み変化の中心値となるように変換したデータを用いて、解析に供した。この際、流れ方向の変数に、フィルムの長さ(m)を取ると、FFT処理により、波数(1/m)に対する強度分布が得られる。ここで、得られた実数部を a_n 、虚数部を b_n とすると、スペクトル強度 Pw^n は次式の通り表記することができる。

$$Pw^n = 2(a_n^2 + b_n^2)^{1/2} / N$$

n: 波数(m⁻¹)

N: 1024(測定数)。

[0145] (6) 加熱試験後の反射率

(2)に記載の方法にて反射率を測定したサンプルを、150°Cの雰囲気に保たれた熱風オーブン中に入れ、無加重の状態でフィルムを30分間放置した後、室温に取り出した。このサンプルについて、反射率測定位置が同一となるようにしながら、(2)に記載の方法で反射率を測定した。加熱前の反射率(R1)から加熱後の反射率(R2)を差し引いて、反射率の差とした。

[0146] (7) 熱収縮率

フィルムを幅10mm、長さ150mmにサンプリングし、サンプルに約100mm間隔の標線をマークした後、万能投影機を用いて正確にこの標線の間隔を測定した。次に、フィルムサンプルを長さ方向に吊し、3gの荷重を長さ方向に加えて、150°Cの雰囲気に保たれた熱風オーブン中で30分間加熱した。この加熱後の標線の間隔を測定し、フィルムの収縮量を原寸法に対する割合として百分率で表した。

[0147] (8) 密度

JIS-K-7112(1980年改訂)の密度勾配管法により、臭化ナトリウム水溶液を用いてフィルムの密度を測定した。

[0148] (9) 幅方向の反射率

幅方向の反射率は、フィルム幅方向において厚みがほぼ均一である範囲から、両端と中央部の3点の測定を行い、その中の反射率ピークの反射率最大値と最小値の

差として表した。なお、本実施例では製品幅を620mmとしたため、製品中央部と±300mmの位置でサンプリングを行った。

[0149] (10) 耐加水分解性

JIS C 8917 耐湿性試験B-2(1998)に従い、温度85°C 湿度85%でテストとした。

[0150] (11) 水蒸気透過率

JIS K 7129B(1992)に従い、モダンコントロール社製の水蒸気透過率計”PER MATRAN”W3／31を用いて相対湿度90%、温度40°Cの条件下で測定した。測定値をg／(m²・day)の単位で示した。

[0151] (12) 引裂強度

最大荷重32Nの引裂試験機(東洋精機製)を用いて、JIS K 7128-2(1998)(エレメンドルフ引裂法)に基づいて引裂強さ(N)を測定した。この計測値を、測定したフィルムの厚みで除して引裂強度(N/mm)とした。

[0152] なお、この引裂強度は長手方向および幅方向のそれぞれ20サンプルの試験結果を平均化したものとした。

[0153] (13) 剥離試験

JIS K5600(2002年)に従って試験を行った。なお、フィルムを硬い素地とみなしき、2mm間隔で25個の格子状パターンを切り込んだ。また、約75mmの長さに切ったテープを格子の部分に接着し、テープを60°に近い角度で0.5～1.0秒の時間で引き剥がした。ここで、テープにはセキスイ製セロテープ(登録商標)No. 252(幅18mm)を用いた。評価結果は、格子1つ分が完全に剥離した格子の数で表した。また、試験フィルムの厚みが100 μmより薄い場合には、厚さ100 μmの二軸延伸PETフィルム(東レ製“ルミラー”T60)に試験フィルムを接着剤で強固に貼りあわせしたサンプルを剥離試験に用いた。この際には、試験サンプルを貫通しないように試験サンプルの面に格子を切り込んでテストを実施した。

[0154] (14) 発熱ピークの熱量

示差熱量分析(DSC)を用い、JIS-K-7122(1987年)に従って測定・算出した。なお、まずははじめに、1st Runで、25°Cから290°Cまで20°C/min. で昇温した後

、290°Cでホールドせずに、25°Cまで急冷した。またつづく2nd Heatingでは、25°Cから290°Cまで20°C/min. で昇温した。

装置:セイコー電子工業(株)製”ロボットDSC-RDC220”

データ解析”ディスクセッションSSC/5200”

サンプル質量:5mg

(15) 傷

フィルム表面に蛍光灯などで光をあてながら、フィルム10m²を観察し、目視にて検出した傷をマーキングした後、マーキングした傷を10～30倍程度の低倍率の光学顕微鏡により表面観察した。この際、幅が20 μ m以上である傷の個数をカウントした。

[0155] (16) 積層数、積層厚み、相関係数の2乗値および積層むら

透過型電子顕微鏡にて得たフィルム断面像(倍率4万倍の写真画像)を、スキャナ(Canon製CanonScanD123U)を用いて、画像サイズ720dpiで取り込んだ画像をビットマップファイル(BMP)で保存した。次に、画像処理ソフト Image-Pro Plus ver.4 (MediaCybernetics社製)を用いて、このBMPファイルを開き、画像解析を行った。以下に代表的な画像処理条件を記す。まず、ローパスfiltrタ(サイズ7×7 強さ10 回数10)処理した後、垂直シックプロファイルモードで、位置と輝度の数値データを得た。なお、位置は、予め空間較正でスケーリングしておいた。この位置と輝度のデータをMicrosoft社製EXCEL2000上で、サンプリングステップ6(間引き6)、さらに3点移動平均処理を行った。さらに、この得られた輝度を位置で微分し、その微分曲線の極大値と極小値を算出した。そして、隣り合う極大値と極小値となる位置の間隔を層厚みとし、全ての層厚みを算出した。相関係数の2乗値および積層むらを算出するにあたっては、事前に、得られたB層の厚みについて、もっとも厚い層から5番目に厚い層までと、もっとも薄い層から5番目に薄い層までを間引いた。こうして得られたB層の序列番号と層厚みから、Microsoft社製 EXCEL2000のグラフ機能を用いて、各相関係数の2乗値を求めた。また、標準偏差と平均層厚みも、Microsoft社製 EXCEL2000を用いて求めた。

[0156] (17) 結晶性樹脂、非晶性樹脂の判定

示差熱量分析(DSC)を用い、JIS-K-7122(1987年)に従って測定・算出した。

まずははじめに、1st Runで、25°Cから290°Cまで10°C/min. で昇温した後、290°Cで5分間ホールドした。つづいて、290°Cから25°Cまで、10°C/min. で降温した。この降温時の結晶化発熱ピークの熱量が、3J/g以下の場合を非晶性樹脂とした。また、3J/gより大きい場合を、結晶性樹脂とした。

装置：セイコー電子工業(株)製”ロボットDSC-RDC220”

データ解析”ディスクセッションSSC/5200”

サンプル質量:5mg

(実施例1)

2種類の熱可塑性樹脂として、熱可塑性樹脂Aと熱可塑性樹脂Bを準備した。実施例1においては、熱可塑性樹脂Aとして、固有粘度0.65のポリエチレンテレフタレート(PET) [東レ製F20S]を用いた。なお、この熱可塑性樹脂Aは結晶性樹脂であった。また熱可塑性樹脂Bとしてエチレングリコールに対しシクロヘキサンジメタノールを30mol%共重合したポリエチレンテレフタレート(CHDM共重合PET) [イーストマン製 PETG6763]と固有粘度0.65のポリエチレンテレフタレートを85:15の重量比で、二軸押出機にて混練しアロイ化した樹脂を用いた。熱可塑性樹脂Aの乾燥前の密度は1.336g/cm³であり、熱可塑性樹脂Bの乾燥前の密度は1.285g/cm³であった。なお、エチレングリコールに対しシクロヘキサンジメタノールを30mol%共重合したポリエチレンテレフタレート(CHDM共重合PET) [イーストマン製 PETG6763]は非晶性樹脂であり、固有粘度0.65のポリエチレンテレフタレートは結晶性樹脂であった。これら熱可塑性樹脂AおよびBは、それぞれ乾燥した後、押出機に供給した。

熱可塑性樹脂AおよびBは、それぞれ、押出機にて280°Cの溶融状態とし、ギヤポンプおよびフィルタを介した後、201層のフィードブロックにて合流させた。なお、201層のフィードブロックとしては、図5に示したような装置を用いた。なお、201個のスリットを有するスリット部材が1つからなるものであった。合流した熱可塑性樹脂AおよびBは、フィードブロック内にて各層の厚みが表面側から反対表面側までほぼ一定となるようにし、熱可塑性樹脂Aが101層、熱可塑性樹脂Bが100層からなる厚み方向に交互に積層された構造とした。各層の厚みの調整は、フィードブロック内の各層の流路

に設けた微細スリット(加工精度0.01mmにて形成)の形状により調整した。スリット形状としては、長さが40mm(図中の長い側)、(樹脂が導入されない側のスリット面積)／(樹脂が導入される側のスリット面積)が0.5となるようにした。なお、両表層部分は熱可塑性樹脂Aとなるようにした。ここで隣接するA層とB層の厚み比(A層厚み／B層厚み)が0.95になるように、フィードブロックの形状および吐出量にて調整した。このようにして得られた計201層からなる積層体を、ダイに供給し、シート状に成形した後、静電印加(直流電圧8kV)にて表面温度25°Cに保たれたキャスティングドラム上で急冷固化した。

得られたキャストフィルムは、両面に空気中でコロナ放電処理を施し、基材フィルムの濡れ張力を55mN/mとし、その処理面に(ガラス転移温度が18°Cのポリエステル樹脂)／(ガラス転移温度が82°Cのポリエステル樹脂)／平均粒径100nmのシリカ粒子からなる積層形成膜塗液を塗布し、透明・易滑・易接着層を形成した。

このキャストフィルムは、リニアモーター式の同時二軸延伸機に導き、95°Cの熱風で予熱後、長手方向および幅方向に3.5倍延伸した。延伸したフィルムは、そのまま、テンター内で230°Cの熱風にて熱処理を行うと同時に長手方向に5%の弛緩処理を行い、つづいて幅方向に5%の弛緩処理を施し、室温まで徐冷後、巻き取った。得られたフィルムの厚みは、21.1μmであった。得られた結果を表1に示す。得られたフィルムは、加熱による光学的性能の変化がほとんどなく、2次の反射ピークもほとんどないため、紫外線領域における不要な反射がほとんど認められないのであった。

[0157] (実施例2)

実施例1において、フィードブロックでの積層数を51層とした以外はキャスティングドラム速度を調整してフィルム厚みを5.3μmとした以外は、実施例1と同様の条件とした。得られたフィルムは、加熱による光学的性能の変化がほとんどなく、2次の反射ピークもほとんどないため、紫外線領域における不要な反射がほとんど認められないものであった。

[0158] (実施例3)

2種類の熱可塑性樹脂として、熱可塑性樹脂Aと熱可塑性樹脂Bを準備した。熱可塑性樹脂Aとして、固有粘度0.65のポリエチレンテレフタレート(PET)〔東レ製F20

S]を用いた。なお、この熱可塑性樹脂Aは結晶性樹脂であった。また熱可塑性樹脂Bとしてエチレングリコールに対しシクロヘキサンジメタノールを30mol%共重合したポリエチレンテレフタレート(CHDM共重合PET) [イーストマン製 PETG6763]と固有粘度0.65のポリエチレンテレフタレートを85:15の重量比で、二軸押出機にて混練しアロイ化した樹脂を用いた。なお、エチレングリコールに対しシクロヘキサンジメタノールを30mol%共重合したポリエチレンテレフタレート(CHDM共重合PET) [イーストマン製 PETG6763]は非晶性樹脂であり、固有粘度0.65のポリエチレンテレフタレートは結晶性樹脂であった。熱可塑性樹脂Aの乾燥前の密度は1.336g/cm³であり、熱可塑性樹脂Bの乾燥前の密度は1.285g/cm³であった。これら熱可塑性樹脂AおよびBは、それぞれ乾燥した後、押出機に供給した。

熱可塑性樹脂AおよびBは、それぞれ、押出機にて280°Cの溶融状態とし、ギャップおよびフィルタを介した後、801層のフィードブロックにて合流させた。801層のフィードブロックとしては、図1および図4に示したような装置を用いた。なお、上記のフィードブロックは267個のスリットを有するスリット部材が3つからなるものであった。合流した熱可塑性樹脂AおよびBは、フィードブロック内にて各層の厚みが表面側から反対表面側に向かうにつれ徐々に厚くなるように変化させ(スロープ型)、熱可塑性樹脂Aが401層、熱可塑性樹脂Bが400層からなる厚み方向に交互に積層された構造とした。スリット形状としては、長さが40mm(図中の長い側)、(樹脂が導入されない側のスリット面積)/(樹脂が導入される側のスリット面積)が0.5となるようにした。各層の厚みの調整は、フィードブロック内の各層の流路に設けた微細スリット(加工精度0.01mmにて形成)の形状により調整した。なお、両表層部分は熱可塑性樹脂Aとなるようにした。ここで隣接するA層とB層の厚み比が0.95になるように、フィードブロックの形状および吐出量にて調整した。このようにして得られた計801層からなる積層体を、マルチマニホールドダイに供給、さらにその表層に別の押出機から供給した熱可塑性樹脂Aからなる層を形成し、シート状に成形した後、静電印加にて表面温度25°Cに保たれたキャスティングドラム上で急冷固化した。

得られたキャストフィルムは、両面に空気中でコロナ放電処理を施し、基材フィルムの濡れ張力を55mN/mとし、その処理面に(ガラス転移温度が18°Cのポリエステル樹

脂)／(ガラス転移温度が82°Cのポリエステル樹脂)／平均粒径100nmのシリカ粒子からなる積層形成膜塗液を塗布し、透明・易滑・易接着層を形成した。

このキャストフィルムは、リニアモーター式の同時二軸延伸機に導き、95°Cの熱風で予熱後、長手方向および幅方向に3.5倍延伸した。延伸したフィルムは、そのまま、テンター内で230°Cの熱風にて熱処理を行うと同時に長手方向に5%の弛緩処理を行い、つづいて幅方向に5%の弛緩処理を施し、室温まで徐冷後、巻き取った。得られたフィルムの厚みは、130 μmであった。得られた結果を表1に示す。本例では、加熱による光学特性の変化がほとんどなく、かつ近赤外線を効率よく反射しながら、可視光線領域には高次の反射がほとんど認められない、無色透明の近赤外線フィルターとなった。

[0159] (実施例4)

実施例1において、吐出量を調整して隣接するA層とB層の厚み比(A層厚み/B層厚み)を1.89とし、キャスティングドラム速度を調整してフィルム厚みを47.2 μmとした以外は、実施例1と同様の条件とした。得られた結果を表1に示す。得られたフィルムは、加熱による光学特性の変化がほとんどなく、3次の反射ピークがほとんどないため、可視線領域に不要な反射ピークがほとんど認められず、無色の近赤外線反射フィルムとなった。

[0160] (実施例5)

実施例4において、隣接するA層とB層の厚み比(A層厚み/B層厚み)を3.2とし、キャスティングドラム速度を調整してフィルム厚みを47.0 μmとした以外は、実施例4と同様の条件とした。得られた結果を表2に示す。得られたフィルムは加熱による光学特性の変化がほとんどないものの、高次の反射が多数観察されたため、緑色に着色した近赤外線反射フィルムとなった。

[0161] (実施例6)

実施例1において、熱可塑性樹脂Bとして、ジカルボン酸成分がテレフタル酸とアジピン酸からなり、その比率が80mol%:20mol%であり、かつジオール成分としてエチレングリコールとシクロヘキサンジメタノールからなり、その比率が90mol%:10mol%である固有粘度0.75の共重合ポリエステルを用いた。それ以外については、実

施例1と同様の条件とした。得られたフィルムは、加熱による光学的性能の変化がほとんどなく、2次の反射ピークもほとんどないため、紫外線領域における不要な反射がほとんど認められないものであった。

[0162] (実施例7)

実施例4において、熱可塑性樹脂Bとしてエチレングリコールに対しシクロヘキサンジメタノールを30mol%共重合したポリエチレンテレフタレート(CHDM共重合PET) [イーストマン製 PETG6763]を用い、フィードブロック内のスリット形状を変更して、長さが40mm(図2中の長い側 3b)、(樹脂が導入されない側のスリット面積)/(樹脂が導入される側のスリット面積)が0.91となるようにした以外は、実施例4と同様の条件とした。なお、エチレングリコールに対しシクロヘキサンジメタノールを30mol%共重合したポリエチレンテレフタレート(CHDM共重合PET) [イーストマン製 PETG6763]は非晶性樹脂であった。得られたフィルムの厚みは、47.2μmであった。得られた結果を表2に示す。得られたフィルムは、加熱による光学特性の変化はわずかであり、3次の反射ピークがほとんどないため、可視線領域に不要な反射ピークがほとんど認められず、無色の近赤外線反射フィルムであったが、実施例4に比べ幅方向の反射率の差が大きく、大面積で使用することは難しかった。

[0163] (実施例8)

実施例7において、実施例1のフィードブロックを用い、フィードブロックからダイマニホールド部まで圧縮および拡幅しない構造とした以外は、実施例7と同条件とした。得られたフィルムは、47.2μmであった。得られた結果を表2に示す。得られたフィルムは、加熱による光学特性の変化はわずかであり、3次の反射ピークがほとんどないため、無色の近赤外線反射フィルムとなった。また、幅方向の反射率の差もほとんどなく、大面積で使用することが可能であった。

[0164] (比較例1)

実施例1において、熱可塑性樹脂Bを固有粘度0.67のテレフタル酸に対しイソフタル酸を12mol%共重合したポリエチレンテレフタレート(イソフタル酸共重合PET)とした以外は、実施例1と同様の条件とした。なお、この熱可塑性樹脂Bは結晶性樹脂であった。得られた結果を表3に示す。得られたフィルムは、加熱により光学的性

能が変化し、実用レベルには至らなかつた。

[0165] (比較例2)

実施例1において、熱可塑性樹脂Bを固有粘度0.67のテレフタル酸に対しイソフタル酸を17.5mol%共重合したポリエチレンテレフタレート(イソフタル酸共重合PET)とした以外は、実施例1と同様の条件とした。なお、この熱可塑性樹脂Bは結晶性樹脂であった。得られた結果を表3に示す。得られたフィルムは、加熱により光学的性能が変化し、実用レベルには至らなかつた。

[0166] (比較例3)

実施例1において、積層装置を加工精度0.2mmの放電ワイヤー加工にて設計した流路表面粗さが2.0Sの9個の微細スリットを有するフィーロブロックと、流路総断面積が200mm²で長さが30mmのスクエアーミキサー3段と、合流板とした以外は、実施例1と同様の条件とした。得られたフィルムの厚みは14μmであり、積層数は129層であったが、その積層精度が不十分であった。得られた結果を表3に示す。得られたフィルムは、加熱により光学的性能が変化しないものの、反射ピークが存在せず、もつとも高い反射率でさえ25%であった。

[0167] (実施例9)

実施例1において、キャスティングドラムに密着させるための静電印加を、中心電圧8kV、電圧振幅4kV(peak-peak)のサイン波を周期的に印可する条件とし、またキャスティングドラム速度を調整して、平均フィルム厚みを15.5μmとした以外は、実施例1と同様の条件とした。得られた結果を表3に示す。得られたフィルムは、フィルム面内に緑色と青色が約50mmピッチで横段状に周期的に存在したが、各色を発現する部位では高次の反射が観察されなかつたために、非常に鮮やかな色を呈した。また、加熱による光学特性の変化もほとんどなかつた。

[0168] (実施例10)

2種類の熱可塑性樹脂として、熱可塑性樹脂Aと熱可塑性樹脂Bを準備した。熱可塑性樹脂Aとして、固有粘度0.65のポリエチレンテレフタレート(PET)〔東レ製F20S〕を用いた。また熱可塑性樹脂Bとしてシクロヘキサンジメタノールをエチレングリコールに対し30mol%共重合したポリエチレンテレフタレート(PE/CHDM-T)〔イー

ストマン製 PETG6763]を用いた。これら熱可塑性樹脂AおよびBは、それぞれ乾燥した後、押出機に供給した。

[0169] 熱可塑性樹脂AおよびBは、それぞれ、押出機にて280°Cの溶融状態とし、ギヤポンプおよびフィルタを介した後、実施例3と同じ801層のフィードブロックにて合流させた。合流した熱可塑性樹脂AおよびBは、フィードブロック内にて各層の厚みが表面側から反対表面側に向かうにつれ、線形状に徐々に厚くなるように変化させ(スロープ型)、熱可塑性樹脂Aが401層、熱可塑性樹脂Bが400層からなる厚み方向に交互に積層された構造とした。各層の厚みの調整は、フィードブロック内に設けた微細スリット(加工精度0.01mmにて形成)の形状により調整した。また、スリット形状としては、長さが50mm(図中の長い側)、(樹脂が導入されない側のスリット面積)/(樹脂が導入される側のスリット面積)が0.5となるようにした。なお、両表層部分は熱可塑性樹脂Aとなるようにした。ここでA層とB層の厚み比 Zが1になるように、フィードブロックの形状および吐出量にて調整した。このようにして得られた計801層からなる積層体を、マルチマニホールドダイに供給、さらにその表層に別の押出機から供給した熱可塑性樹脂Aからなる層を形成し、シート状に成形した後、静電印加にて表面温度25°Cに保たれたキャスティングドラム上で急冷固化した。

得られたキャストフィルムは、両面に空気中でコロナ放電処理を施し、基材フィルムの濡れ張力を55mN/mとし、その処理面に(ガラス転移温度が18°Cのポリエステル樹脂)/(ガラス転移温度が82°Cのポリエステル樹脂)/平均粒径100nmのシリカ粒子からなる積層形成膜塗液を塗布し、透明・易滑・易接着層を形成した。

このキャストフィルムは、リニアモーター式の同時二軸延伸機に導き、95°Cの熱風で予熱後、縦方向および横方向に3.5倍延伸した。延伸したフィルムは、そのまま、テンダー内で230°Cの熱風にて熱処理を行うと同時に縦方向に2%の弛緩処理を行い、つづいて横方向に5%の弛緩処理を施し、室温まで徐冷後、巻き取った。得られたフィルムの厚みは、128 μmであった。得られた結果を表4に示す。得られたフィルムは、近赤外線をむらなく反射していた。また、片面にハードコート層と反射防止層を設けても、ほとんど干渉むらは問題ない範囲であった。

[0170] (実施例11)

実施例10のA層とB層の厚み比Zを0.95とした以外は、実施例10と同様の条件とした。得られたフィルムの厚みは130 μmであった。得られた結果を表4に示す。得られたフィルムは、近赤外線をむらなく反射していた。また、片面にハードコート層と反射防止層を設けても、ほとんど干渉むらは問題ない範囲であった。

[0171] (実施例12)

実施例10のA層とB層の厚み比Zを3.5とした以外は、実施例10と同様の条件とした。得られたフィルムの厚みは130 μmであった。得られた結果を表4に示す。得られたフィルムは、近赤外線をむらなく反射していた。また、片面にハードコート層と反射防止層を設けても、ほとんど干渉むらは問題ない範囲であった。

[0172] (比較例4)

実施例10の熱可塑性樹脂Bを固有粘度0.71のテレフタル酸に対してアジピン酸を30mol%共重合したポリエチレンテレフタレート共重合体(PET/A)とした以外は、実施例10と同様の条件とした。なお、この熱可塑性樹脂Bは結晶性樹脂であった。得られたフィルムの厚みは128 μmであった。得られた結果を表4に示す。得られたフィルムは、近赤外線をむらなく反射していた。また、片面にハードコート層と反射防止層を設けても、ほとんど干渉むらは問題ない範囲であった。しかしながら、加熱により反射帯域の反射率が低下した。また、剥離も生じやすかった。

[0173] (実施例13)

実施例11において、ダイ内で固有粘度0.65のポリエチレンテレフタレート[東レ製F20S]と平均粒径100nmの球状シリカ0.01wt%からなる樹脂を表層に形成し、コーティングを施さなかった以外は、実施例11と同様の条件とした。得られたフィルムの厚みは、128 μmであった。得られた結果を表5に示す。得られたフィルムは、近赤外線をむらなく反射していた。また、片面にハードコート層と反射防止層を設けても、ほとんど干渉むらは問題ない範囲であったが、ハードコート層との接着性は実施例11に対して劣るものであった。

[0174] (実施例14)

実施例11において、延伸方式を逐次二軸延伸とした以外は、実施例11と同様の条件とした。逐次二軸延伸としては、まず得られたキャストフィルムを、75°Cに設定し

たロール群で加熱し、延伸区間長100mmの間で、フィルム両面からラジエーションヒーターにより急速加熱しながら、縦方向に3. 4倍延伸した。また、縦延伸ロールの汚れによる傷をできるだけ低減するため、縦延伸ロールは表面粗さが0. 4Sのダイヤモンドライクカーボン(DLC)処理ロールを用い、エキシマUVランプによりロールクリーニングもあわせて実施した。その後、この一軸延伸フィルムの両面に空气中でコロナ放電処理を施し、基材フィルムの濡れ張力を55mN/mとし、その処理面に(ガラス転移温度が18°Cのポリエステル樹脂)/(ガラス転移温度が82°Cのポリエステル樹脂)/平均粒径100nmのシリカ粒子からなる積層形成膜塗液を塗布し、透明・易滑・易接着層を形成した。

[0175] この一軸延伸フィルムをテンターに導き、100°Cの熱風で予熱後、横方向に3. 7倍延伸した。延伸したフィルムは、そのまま、テンター内で230°Cの熱風にて熱処理を行い、続いて同温度にて幅方向に5%の弛緩処理を施し、その後、室温まで徐冷後、巻き取った。得られたフィルムの厚みは、128 μ mであった。得られた結果を表5に示す。得られたフィルムは、近赤外線をむらなく反射していた。また、表面にハードコート層と反射防止層を設けても、ほとんど干渉むらは問題ない範囲であった。しかしながら、実施例11に比べ、表面の傷がわずかに見られ、特に品位に対する要求の厳しいフィルターとしては使えない場合があった。

[0176] (実施例15)

実施例14において、マルチマニホールドダイを用いず通常のシングルダイを用いて表層に熱可塑性樹脂Aからなる層を形成しないようにし、縦延伸ロールは表面粗さが1. 0Sのクロムメッキロールを用い、エキシマUVランプによりロールクリーニングを実施しなかった以外は、実施例14と同様の条件とした。得られたフィルムの厚みは、118 μ mであった。得られた結果を表5に示す。得られたフィルムは、近赤外線をむらなく反射していた。また、片面にハードコート層と反射防止層を設てた場合、干渉むらが実施例11に比べ顕著となった。また、表面の傷が、実施例11に比べ、多く認められ、特に品位に対する要求の厳しい光学フィルターとしては使えない場合が多くあった。

[0177] (実施例16)

実施例11において、フィードブロック内にて各層の厚みが表面側から中心部付近までは厚くなり、中心部付近から反対表面側へは薄くなる凸型の積層構成とした以外は、実施例11と同様の条件とした。なお、層厚みはスリットの長さで調整した。得られたフィルムの厚みは、 $138 \mu\text{m}$ であった。得られた結果を表5に示す。本例では、反射帯域における高波長側端が非常にシャープになった。得られたフィルムは、近赤外線をむらなく反射していた。また、片面にハードコート層と反射防止層を設けても、ほとんど干渉むらは問題ない範囲であった。

[0178] (実施例17)

実施例11において、フィードブロック内にて各層の厚みが表面側から中心部付近までは薄くなり、中心部付近から反対表面側へは厚くなる凹型の積層構成とした以外は、実施例11と同様の条件とした。なお、層厚みはスリットの長さで調整した。得られたフィルムの厚みは、 $138 \mu\text{m}$ であった。得られた結果を表6に示す。本例では、反射帯域における低波長側端が非常にシャープとなり、PDPなどの近赤外線フィルターとして最適なエッジフィルターとなった。得られたフィルムは、近赤外線をむらなく反射していた。また、片面にハードコート層と反射防止層を設けても、ほとんど干渉むらは問題ない範囲であった。

[0179] (実施例18)

実施例11において、熱可塑性樹脂Aを固有粘度0.65のポリエチレンテレフタート[東レ製F20S]と平均粒径100nmの球状シリカ(0.01wt%)からなる樹脂とし、マルチマニホールドダイを用いずマニホールドがシングルのダイを用い表層に熱可塑性樹脂Aからなる層を形成せず、キャストフィルム表面へのコーティングをしなかつた以外は、実施例11と同様の条件とした。得られたフィルムの厚みは、 $128 \mu\text{m}$ であった。得られた結果を表6に示す。得られたフィルムは、近赤外線をむらなく反射していた。また、表面にハードコート層と反射防止層を設けても、ほとんど干渉むらは問題ない範囲であったが、ハードコート層との接着性が、実施例11に比べ劣っていた。また、フィルム内部の粒子のために若干濁って見えた。

[0180] (実施例19)

実施例11において、フィードブロック内で熱可塑性樹脂Aが201層、熱可塑性樹

脂Bが200層の交互積層体とした以外は、実施例1と同様の条件とした。なお、フィードブロック内の積層装置としては、201個のスリットを有するスリット部材と200個のスリットを有するスリット部材の2つからなるものを用いた。得られたフィルムの厚みは、 $71 \mu m$ であった。得られた結果を表6に示す。得られたフィルムは、近赤外線を、反射率にわずかなむらがあるものの、反射していた。また、表面にハードコート層と反射防止層を設けた場合、干渉むらはわずかに認められるものの、許容できる範囲であった。

[0181] (実施例20)

実施例11において、実施例1のフィードブロックを用い、フィードブロック内で熱可塑性樹脂Aが101層、熱可塑性樹脂Bが100層の交互積層体とした以外は、実施例11と同様の条件とした。得られたフィルムの厚みは、 $41 \mu m$ であった。得られた結果を表6に示す。得られたフィルムは、近赤外線を、反射率にわずかなむらがあるものの反射していた。また、表面にハードコート層と反射防止層を設けた場合、干渉むらはわずかに認められるものの、許容できる範囲であった。

[0182] (実施例21)

実施例14において、フィードブロック内で熱可塑性樹脂Aが201層、熱可塑性樹脂Bが200層の交互積層体とし、反射帯域を800nmから1650nmになるように設計した以外は、実施例14と同様の条件とした。なお、フィードブロックの構造は実施例19と同様のものとしたが、スリット長は調整した。得られたフィルムの厚みは、 $85 \mu m$ であった。得られた結果を表7に示す。得られたフィルムは、可視光線から近赤外線を反射していたが、実施例19に比較して反射率のむらが大きいものであった。また、表面にハードコート層と反射防止層を設けた場合、反射率のムラにより干渉むらが顕著に見えた。また、表面の傷もわずかに認められた。

[0183] (実施例22)

実施例21において、フィードブロック内で熱可塑性樹脂Aが401層、熱可塑性樹脂Bが400層の交互積層体とし、反射帯域を600nmから1650nmになるように設計した以外は、実施例21と同様の条件とした。なお、フィードブロックの構造は実施例10と同様のものとしたが、スリット長は調整した。得られたフィルムの厚みは、 $150 \mu m$

であった。得られた結果を表7に示す。得られたフィルムは、可視光線から近赤外線を反射したが、実施例10に比較して反射率のむらが大きいものであった。また、表面にハードコート層と反射防止層を設けた場合、反射率のムラにより干渉むらが顕著に見えた。また、表面の傷もわずかに認められた。

[0184] (実施例23)

2種類の熱可塑性樹脂として、熱可塑性樹脂Aと熱可塑性樹脂Bを準備した。熱可塑性樹脂Aとして、固有粘度0.83のポリエチレンテレフタレート(PET) [三井化学製J135]を用いた。また熱可塑性樹脂Bとしてシクロヘキサンジメタノールをエチレングリコールに対し30mol%共重合したポリエチレンテレフタレート(PE／CHDM·T) [イーストマン製 PETG6763]を用いた。これら熱可塑性樹脂AおよびBは、それぞれ乾燥した後、押出機に供給した。なお、この熱可塑性樹脂Aは結晶性樹脂であり、この熱可塑性樹脂Bは非晶性樹脂であった。

熱可塑性樹脂AおよびBは、それぞれ、押出機にて290°Cの溶融状態とし、ギャップおよびフィルタを介した後、1601層の図1に示したごときフィードブロックにて合流させた。合流した熱可塑性樹脂AおよびBは、フィードブロック内にて各層の厚みが表面側から反対表面側に向かうにつれ徐々に厚くなるように変化させ(スロープ型)、熱可塑性樹脂Aが801層、熱可塑性樹脂Bが800層からなる厚み方向に交互に積層された構造とした。各層の厚みの調整は、フィードブロック内の各層の流路に設けた微細スリット(加工精度0.01mmにて形成)の形状により調整した。なお、両表層部分は熱可塑性樹脂Aとなるようにした。ここでA層とB層の厚み比Zが2になるように、フィードブロックの形状および吐出量にて調整した。このようにして得られた計1601層からなる積層体を、マルチマニホールドダイに供給、さらにその表層に別の押出機から供給した熱可塑性樹脂Aからなる層を形成し、シート状に成形した後、静電印加にて表面温度25°Cに保たれたキャスティングドラム上で急冷固化した。

得られたキャストフィルムは、両面に空気中でコロナ放電処理を施し、基材フィルムの濡れ張力を55mN/mとし、その処理面に(ガラス転移温度が18°Cのポリエステル樹脂)／(ガラス転移温度が82°Cのポリエステル樹脂)／平均粒径100nmのシリカ粒子からなる積層形成膜塗液を塗布し、透明・易滑・易接着層を形成した。

このキャストフィルムは、同時二軸延伸機に導き、95°Cの熱風で予熱後、縦方向および横方向に3.5倍延伸した。延伸したフィルムは、そのまま、テンター内で230°Cの熱風にて熱処理を行うと同時に縦方向に5%の弛緩処理を行い、つづいて横方向に5%の弛緩処理を施し、室温まで徐冷後、巻き取った。得られたフィルムの厚みは、25 μmであり、引裂強度は長手方向が13N/mmであり、幅方向が12N/mmであった。得られた結果を表1に示す。得られたフィルムと25 μmのアルミ箔を貼り合わせて太陽電池用反射体とした。この太陽電池用反射体の水蒸気透過率は、0.1g/(m²·day)であった。また、この太陽電池用反射体を用いてシリコン型の太陽電池を作成した。得られた太陽電池は、耐加水分解性が2000時間以上であり、またセル発電効率は太陽電池用反射体に従来の白色体(50 μmの“ルミラー”E20に25 μmのアルミ箔を貼り合わせたもの)を用いた場合が18%であったのに対し、19.5%に向上了した。なお、加工工程や経時の熱履歴による反射特性の変化がほとんどないため、経時での反射板起因の発電効率低下は小さかった。

[0185] (実施例24)

実施例11にて得た積層フィルムの片面に以下の色補正層および粘着層を形成し、光学フィルターとした。光学フィルターの色補正層に含有する染料として以下のものを準備した。

[0186] 染料A：ポリフィラジン系化合物染料 山田化学工業製 TAP-2

染料B：ベンゼンジチオール系金属錯体化合物含有 シアニン系化合物染料
住友精化製 SD5Cu-KNCO2

これらを、アクリルコーティング剤である日本触媒製のハルスハイブリッドIR-G205に配合した。また、これらの配合量はアクリルコーティング剤の固形分に対し、染料Aが0.56wt%、染料Bが0.15wt%になるようにし、さらにメチルエチルケトン／トルエン(1:1)で固形分が20%となるように希釀した。その後、得られた積層フィルムに乾燥膜厚が15 μmとなるようにバーコーターで塗布し、120°Cで3分間乾燥させた。

[0187] さらに、アクリル系粘着剤である総研化学製SKダイン1435をメチルエチルケトンで固形分が50%になるように希釀したのち、色補正層の上に乾燥後の粘着剤膜厚が25 μmとなるようにアプリケーターで塗布し、120°Cで3分間乾燥させた。

[0188] 得られた光学フィルターは、PDP用近赤外線カットフィルムとして好適であり、従来品(比較例5)に比較して向上し、PDPの輝度が $91\text{cd}/\text{m}^2$ 、コントラストが410:1であった。また、光学フィルターの色目としては着色はなく、かつ、視野角50°(画面に対して垂直な方向となす角)においても着色は見られなかった。また、PDPフィルターとして求められる長期耐熱試験(80°C、500時間)を、このフィルターに実施した。その結果、近赤外線(900nm)の透過率は、試験前が93%であったのに対し、試験後が92%であり、フィルターとしての光学特性が変化しにくいものであることを確認できた。

[0189] (比較例5)

易接着層付き単膜フィルム(東レ製 “ルミラー”U34)の片面に以下の近赤外線吸収・色補正層と粘着層を形成し、光学フィルターを作成した。光学フィルターの近赤外線吸収・色補正層に含有する染料として以下のものを準備した。

[0190] 染料A：ポリフィラジン系化合物染料 山田化学工業製 TAP-2

染料B：ジイモニウム系化合物染料 日本化薬製 IRG-022

これらを、アクリルコーティング剤である日本触媒製のハルスハイブリッドIR-G205に配合した。また、これらの配合量はアクリルコーティング剤の固形分に対し、染料Aが0.56wt%、染料Bが2.5wt%の割合になるようにし、さらにメチルエチルケトン／トルエン(1:1)で固形分が20%となるように希釀した。その後、得られた積層フィルムに乾燥膜厚が $15\mu\text{m}$ となるようにバーコーターで塗布し、120°Cで3分間乾燥させた。

[0191] さらに、アクリル系粘着剤である総研化学製SKダイン1435をメチルエチルケトンで固形分が50%になるように希釀したのち、色補正層の上に乾燥後の粘着剤膜厚が $2.5\mu\text{m}$ となるようにアプリケーターで塗布し、120°Cで3分間乾燥させた。

[0192] 得られた光学フィルターをPDP用近赤外線カットフィルムに用いた場合、赤外線の漏洩によるリモコンの誤動作については問題なかったものの、輝度が $72\text{cd}/\text{m}^2$ 、コントラストが327:1で、従来技術並の映像しかえられなかった。また、光学フィルターの色目としては着色はなく、かつ、視野角50°(画面に対して垂直な方向となす角)においても着色は見られなかった。なお、本比較例では反射帯域は認められなかつ

た。

[0193] (比較例6)

2種類の熱可塑性樹脂として、熱可塑性樹脂Aと熱可塑性樹脂Bを準備した。熱可塑性樹脂Aとして、固有粘度0.65のポリエチレンテレフタレート(PET)〔東レ製F20S〕を用いた。また熱可塑性樹脂Bとして、比較例2の熱可塑性樹脂Bを用いた。これら熱可塑性樹脂AおよびBは、それぞれ乾燥した後、押出機に供給した。

[0194] 熱可塑性樹脂AおよびBは、それぞれ、押出機にて280°Cの溶融状態とし、ギヤポンプおよびフィルタを介した後、実施例3と同じ801層のフィードブロックにて合流させた。ただし、スリット形状は変更し、長さが25mm(図中の長い側)、(樹脂が導入されない側のスリット面積)/(樹脂が導入される側のスリット面積)が0.95となるようにした。合流した熱可塑性樹脂AおよびBは、フィードブロック内にて各層の厚みが表面側から反対表面側に向かうにつれ、線形状に徐々に厚くなるように変化させ(スロープ型)、熱可塑性樹脂Aが401層、熱可塑性樹脂Bが400層からなる厚み方向に交互に積層された構造とした。各層の厚みの調整は、フィードブロック内に設けた微細スリット(加工精度0.01mmにて形成)の形状により調整したなお、両表層部分は熱可塑性樹脂Aとなるようにした。ここでA層とB層の厚み比Zが0.95になるように、フィードブロックの形状および吐出量にて調整した。このようにして得られた計801層からなる積層体を、マルチマニホールドダイに供給、さらにその表層に別の押出機から供給した熱可塑性樹脂Aからなる層を形成し、シート状に成形した後、静電印加にて表面温度25°Cに保たれたキャスティングドラム上で急冷固化した。

得られたキャストフィルムは、両面に空気中でコロナ放電処理を施し、基材フィルムの濡れ張力を55mN/mとし、その処理面に(ガラス転移温度が18°Cのポリエステル樹脂)/(ガラス転移温度が82°Cのポリエステル樹脂)/平均粒径100nmのシリカ粒子からなる積層形成膜塗液を塗布し、透明・易滑・易接着層を形成した。

このキャストフィルムは、リニアモーター式の同時二軸延伸機に導き、95°Cの熱風で予熱後、縦方向および横方向に3.5倍延伸した。延伸したフィルムは、そのまま、テンダー内で230°Cの熱風にて熱処理を行うと同時に縦方向に2%の弛緩処理を行い、つづいて横方向に5%の弛緩処理を施し、室温まで徐冷後、巻き取った。得られた

フィルムの厚みは、 $128 \mu\text{m}$ であった。得られた結果を表4に示す。得られたフィルムは、近赤外線をむらなく反射していた。また、片面にハードコート層と反射防止層を設けても、ほとんど干渉むらは問題ない範囲であった。

[0195] このフィルムを用いて実施例24と同様にして光学フィルターを形成した。PDPフィルターとして求められる長期耐熱試験(80°C 、500時間)を、この光学フィルターに実施した。その結果、近赤外線(900nm)の透過率は、試験前が75%であったのに対し、試験後が60%であった。このため、PDP用の近赤外線カットフィルムとしては性能の経時変化が大きすぎるために、使用不可能であった。また、幅方向の反射率の差が大きく、大面積にすると近赤外線の漏洩が問題となつた。

[0196] (比較例7)

2種類の熱可塑性樹脂として、熱可塑性樹脂Aと熱可塑性樹脂Bを準備した。熱可塑性樹脂Aとして、固有粘度0.7のポリエチレンナフタレート(PEN)を用いた。また熱可塑性樹脂Bとしてポリメチルメタクリレート(PMMA)を用いた。これら熱可塑性樹脂AおよびBは、それぞれ乾燥した後、押出機に供給した。なお、この熱可塑性樹脂Aは結晶性樹脂であり、この熱可塑性樹脂Bは非晶性樹脂であったが、同一の基本骨格を有していなかった。

[0197] 热可塑性樹脂AおよびBは、それぞれ、押出機にて 280°C の溶融状態とし、ギヤポンプおよびフィルタを介した後、実施例3と同じ801層のフィードブロックにて合流させた。合流した熱可塑性樹脂AおよびBは、フィードブロック内にて各層の厚みが表面側から反対表面側に向かうにつれ、線形状に徐々に厚くなるように変化させ(スロープ型)、熱可塑性樹脂Aが401層、熱可塑性樹脂Bが400層からなる厚み方向に交互に積層された構造とした。各層の厚みの調整は、フィードブロック内に設けた微細スリット(加工精度 0.01mm にて形成)の形状により調整した。また、スリット形状としては、長さが 50mm (図中の長い側)、(樹脂が導入されない側のスリット面積)/(樹脂が導入される側のスリット面積)が0.5となるようにした。なお、両表層部分は熱可塑性樹脂Aとなるようにした。ここでA層とB層の厚み比Zが1になるように、フィードブロックの形状および吐出量にて調整した。このようにして得られた計801層からなる積層体を、マルチマニホールドダイに供給、さらにその表層に別の押出機から供給

した熱可塑性樹脂Aからなる層を形成し、シート状に成形した後、静電印加にて表面温度25°Cに保たれたキャスティングドラム上で急冷固化した。

[0198] 得られたキャストフィルムは、両面に空気中でコロナ放電処理を施し、基材フィルムの濡れ張力を55mN/mとし、その処理面に(ガラス転移温度が18°Cのポリエステル樹脂)／(ガラス転移温度が82°Cのポリエステル樹脂)／平均粒径100nmのシリカ粒子からなる積層形成膜塗液を塗布し、透明・易滑・易接着層を形成した。このキャストフィルムを、リニアモーター式の同時二軸延伸機に導き、135°Cの熱風で予熱後、縦方向および横方向に5.5倍延伸した。延伸したフィルムは、そのまま、センター内で230°Cの熱風にて熱処理を行うと同時に縦方向に2%の弛緩処理を行い、つづいて横方向に5%の弛緩処理を施し、室温まで徐冷後、巻き取った。得られたフィルムの厚みは、128 μmであった。得られたフィルムは、近赤外線をむらなく反射していたが、剥離試験の結果、剥離した格子の数は25枚となり、層間接着性が著しく不良であった。

[0199] [表1]

表1

		実施例1		実施例2		実施例3		実施例4	
		PET	PET	CHDM共重合PET +PET	CHDM共重合PET +PET	CHDM共重合PET +PET	CHDM共重合PET +PET	PET	PET
積層構成	熱可塑性樹脂A	CHDM共重合PET	CHDM共重合PET	CHDM共重合PET +PET	CHDM共重合PET +PET	CHDM共重合PET +PET	CHDM共重合PET +PET	PET	PET
	熱可塑性樹脂B	+PET	+PET	+PET	+PET	+PET	+PET	PET	PET
	積層数	203	53	803	803	803	803	203	203
	隣接するA層とB層の厚み比 (A層／B層)	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95
加熱前の光学特性	反射ピークの反射率 R1(%)	93	57	92	92	94	94	94	94
	反射ピークの波長(nm)	678	678	900-1050	900-1050	1530	1530	1530	1530
	2次反射帯域の反射率(%)	11	11	11	11	82	82	82	82
	3次反射帯域の反射率(%)	検出不可	検出不可	73	73	11	11	11	11
	3次反射帯域の波長(nm)	339	339	450-525	450-525	765	765	765	765
	4次反射帯域の反射率(%)	検出不可	検出不可	300-350	300-350	510	510	510	510
	4次反射帯域の波長(nm)	検出不可	検出不可	83	83	83	83	83	83
	幅方向の反射率の差(%)	10	8	7	7	8	8	8	8
	反射ピークの反射率 R2(%)	90	56	92	92	91	91	91	91
	R1-R2(%)	3	1	0	0	3	3	3	3
加熱後の光学特性	剥離試験	剥離した格子の数 (J/g)	0	0	0	0	0	0	0
	発熱ピーク熱量	0	0	0	0	0	0	0	0
	線形近似の相関係数の2乗値	0.22	0.31	0.55	0.55	0.19	0.19	0.19	0.19
	2次の多項式近似の相関係数の2乗値	0.25	0.35	0.58	0.58	0.21	0.21	0.21	0.21
熱収縮率	積層むら(%)	6	5	18	18	5	5	5	5
	長手方向(%)	0.2	0.5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
熱収縮率	幅方向(%)	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

[0200] [表2]

表2

		実施例5		実施例6		実施例7		実施例8	
		PET	PET	CHDM共重合PET +PET	アジピン酸・CHDM 共重合PET	CHDM共重合 PET	PET	PET	PET
積層構成	熱可塑性樹脂A								
	熱可塑性樹脂B	CHDM共重合PET							
	積層数	+PET							
	隣接するA層とB層の厚み比 (A層/B層)	203	203	203	203	203	203	203	203
	反射ピークの反射率 R1(%)	3.2	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95
	反射ピークの波長(nm)	94	98	98	98	98	98	98	98
	2次反射帯域の反射率(%)	1531	677	677	677	677	677	677	677
	2次反射帯域の波長(nm)	82	10	10	10	10	10	10	10
	3次反射帯域の反射率(%)	766	338	338	338	338	338	338	338
	3次反射帯域の波長(nm)	78	88	88	88	88	88	88	88
加熱前の光学特性	3次反射帯域の反射率(%)	510	223	223	223	223	223	223	223
	4次反射帯域の反射率(%)	66	檢出不可	檢出不可	檢出不可	檢出不可	檢出不可	檢出不可	檢出不可
	4次反射帯域の波長(nm)	383	81	81	81	81	81	81	81
	幅方向の反射率の差(%)	10	5	5	5	5	5	5	5
	反射ピークの反射率 R2(%)	91	95	95	95	95	95	95	95
	R1-R2(%)	3	3	3	3	3	3	3	3
	剥離試験	剥離した格子の数	0	2	2	2	2	2	2
	発熱ピーク熱量	(J/g)	0	5	5	5	5	5	5
	線形近似の相関係数の2乗値	0.17	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22
	2次の多項式近似の相関係数の2乗値	0.19	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
加熱後の光学特性	積層むら(%)	4	6	6	6	6	6	6	6
	長手方向(%)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	幅方向(%)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

[0201] [表3]

表3

	比較例1		比較例2		比較例3		実施例9	
	PET	PET	PET	イソフタル酸共重合 PET	CHDM共重合PET +PET	CHDM共重合PET +PET	PET	PET
積層構成	熱可塑性樹脂A	イソフタル酸共重合 PET	イソフタル酸共重合 PET	CHDM共重合PET +PET	CHDM共重合PET +PET	CHDM共重合PET +PET	PET	PET
	積層数	203	203	131	131	203		
	隣接するA層とB層の厚み比 (A層／B層)	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95		
加熱前の光学特性	反射ピークの反射率 R1(%)	71	80	(25)	(25)	95		
	反射ピークの波長(nm)	678	680	560	560	535		
	2次反射領域の反射率(%)	11	11	20	20	檢出不可		
	2次反射領域の波長(nm)	339	340	280	280	檢出不可		
	3次反射領域の反射率(%)	検出不可	検出不可	検出不可	検出不可	檢出不可		
	3次反射領域の波長(nm)	檢出不可	檢出不可	檢出不可	檢出不可	檢出不可		
	4次反射領域の反射率(%)	検出不可	検出不可	檢出不可	檢出不可	檢出不可		
	4次反射領域の波長(nm)	檢出不可	檢出不可	檢出不可	檢出不可	檢出不可		
加熱後の光学特性	幅方向の反射率の差(%)	8	7	10	10	10		
	反射ピークの反射率 R2(%)	43	55	(27)	(27)	89		
	R1-R2(%)	28	25	-	-	6		
剥離試験	剥離した格子の数	4	6	0	0	0		
発熱ピーク熱量	(J/g)	5.1	12	0	0	0		
	線形近似の相関係数の2乗値	0.21	0.21	0.09	0.09	0.22		
2次の多项式近似の相関係数の2乗値		0.24	0.24	0.1	0.1	0.24		
	積層むら(%)	6	6	60	60	4		
熱収縮率	長手方向(%)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2		
	幅方向(%)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2		
フィルム厚み	平均厚み(μm)	21.1	21.1	-	-	15.5		
	厚み変化率(%)	1.6	1.4	-	-	15		
	波数(1/m)	1.2	1.2	-	-	20		
	Pw	0.03	0.02	-	-	0.75		

[0202] [表4]

表4

項目	単位	実施例10	実施例11	実施例12	比較例4
A層	—	PET	PET	PET	PET
B層	—	PE/CHDM-T	PE/CHDM-T	PE/CHDM-T	PE/A
積層数	—	803	803	803	803
フィルム厚み	μm	128	130	128	128
隣接するA層とB層の厚みの比Z	—	1	0.95	3.5	1
低波長端入1	nm	820	840	800	820
高波長端入2	nm	1100	1125	1060	1100
XA1	nm	128	128	194	128
XA2	nm	172	171	258	172
XB1	nm	128	135	56	128
XB2	nm	172	180	74	172
XA1～XA2の厚みをもつA層の数	層	396	398	401	396
XB1～XB2の厚みをもつB層の数	層	395	397	397	395
層厚みプロファイル	—	スローブ型	スローブ型	スローブ型	スローブ型
表層の構成(最表層)	(構成)	ポリエスチル系 易接着層	ポリエスチル系 易接着層	ポリエスチル系 易接着層	ポリエスチル系 易接着層
表層の構成(第二層)	nm	50	50	50	50
	μm	5	5	5	5
反射ピークの反射率(R1)	%	101	102	78	103
反射ピーク内の反射率の範囲	%	8	8	8	5
幅方向の反射率の差	%	3	2	3	2
加熱後の反射ピークの反射率(R2)	%	96	95	72	80
R1-R2	%	5	7	6	23
剥離試験	剥離した格子の数	1	1	1	6
線形近似の相關係数の2乗値		0.71	0.71	0.77	0.7
2次の多項式近似の相關係数の2乗値		0.72	0.72	0.77	0.72
積層むら(%)		12	12	12	12
2次の反射帯域の反射率(%)		14	11	70	15
2次の反射帯域の幅方向の反射率の差(%)		5	2	5	5
DSC(発熱ピーク熱量)	J/g	0	0	0	18
傷の個数	個	3	3	5	3
延伸方式	—	同時二軸延伸	同時二軸延伸	同時二軸延伸	同時二軸延伸

[0203] [表5]

表5

項目	単位	実施例13		実施例14		実施例15		実施例16	
		PET	PET	CHDM共重合PET +PET	CHDM共重合PET +PET	CHDM共重合PET +PET	PET	PET	PET
A層	—	—	—	CHDM共重合PET +PET	CHDM共重合PET +PET	CHDM共重合PET +PET	CHDM共重合PET +PET	CHDM共重合PET +PET	CHDM共重合PET +PET
B層	—	—	—	803	803	803	803	803	803
積層数	—	—	—	128	128	118	118	138	138
フィルム厚み	μm	—	—	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95
隣接するA層とB層の厚みの比Z	—	—	—	820	820	800	800	850	850
低波長端入1	nm	—	—	1100	1100	1100	1100	1140	1140
高波長端入2	nm	—	—	125	125	122	122	129	129
XA1	nm	—	—	167	167	167	167	174	174
XA2	nm	—	—	131	131	128	128	136	136
XB1	nm	—	—	176	176	176	176	183	183
XB2	nm	—	—	395	395	360	360	379	379
XA1～XA2の厚みをもつA層の数	層	—	—	396	395	357	357	378	378
XB1～XB2の厚みをもつB層の数	層	—	—	—	—	—	—	—	—
層厚みプロファイル	—	—	スロープ型	スロープ型	スロープ型	スロープ型	スロープ型	凸型	凸型
表層の構成(最表層)	(構成)	—	PET +球状シリカ層	—	ポリエスチル系	—	ポリエスチル系	—	ポリエスチル系
表層の構成(第二層)	(構成)	—	—	PET層	—	易接着層	易接着層	易接着層	易接着層
表層の構成(第三層)	nm	5000	5000	50	50	50	50	50	50
表層の構成(第四層)	μm	—	—	—	—	—	—	—	—
反射ピークの反射率(R1)	%	102	103	95	95	100	100	100	100
反射ピーク内の反射率の範囲	%	5	5	15	15	12	12	12	12
幅方向の反射率の差	%	3	3	5	5	3	3	3	3
加熱後の反射ピークの反射率(R2)	%	97	99	92	92	96	96	96	96
R1-R2	%	5	4	3	3	4	4	4	4
剥離試験	剥離した格子の数	0	0	0	0	0	0	0	0
線形近似の相関係数の2乗値	—	0.71	0.71	0.6	0.6	0.39	0.39	0.39	0.39
2次の多項式近似の相関係数の2乗値	—	0.72	0.72	0.7	0.7	0.75	0.75	0.75	0.75
粗層むら(%)	—	12	12	13	13	16	16	16	16
2次の反射帯域の反射率(%)	—	11	12	12	12	11	11	11	11
2次の反射帯域の幅方向の反射率の差(%)	—	2	4	4	4	2	2	2	2
発熱ピーク熱量	J/g	0	0	0	0	0	0	0	0
傷の個数	個	3	14	30	30	5	5	5	5
延伸方式	—	同時二輪延伸	逐次二輪	逐次二輪	逐次二輪	同時二輪延伸	同時二輪延伸	同時二輪延伸	同時二輪延伸

[0204] [表6]

表6

項目	単位	実施例17 PET	実施例18 PET+球状シリカ	実施例19 PET	実施例20 PET
A層	—	CHDM共重合PET +PET	CHDM共重合PET +PET	CHDM共重合PET +PET	CHDM共重合PET +PET
B層	—	CHDM共重合PET +PET	CHDM共重合PET +PET	CHDM共重合PET +PET	CHDM共重合PET +PET
積層数	—	803	801	403	203
フィルム厚み μm	μm	128	128	71	41
隣接するA層とB層の厚みの比Z	—	0.95	0.95	0.95	0.95
低波長端入1	nm	850	820	850	850
高波長端入2	nm	1160	1100	1150	1150
XA1	nm	129	125	129	129
XA2	nm	177	167	175	175
XB1	nm	136	131	136	136
XB2	nm	186	176	184	184
XA1～XA2の厚みをもつA層の数	層	399	375	190	96
XB1～XB2の厚みをもつB層の数	層	399	370	187	95
層厚みプロファイル	—	凹型	スローブ型	スローブ型	スローブ型
表層の構成(最表層)	(構成)	ポリエスチル系 易接着層	—	ポリエスチル系 易接着層	ポリエスチル系 易接着層
表層の構成(第二層)	nm	50	—	50	50
表層の構成(第三層)	(構成)	PET層	—	PET層	PET層
反射ピークの反射率(R1)	μm	5	—	5	5
反射ピーク内の反射率の範囲	%	100	98	81	59
幅方向の反射率の差	%	11	11	21	25
加熱後の反射ピークの反射率(R2)	%	3	2	2	8
R1-R2	%	97	93	79	50
剥離試験	剥離した格子の数	3	5	2	9
線形近似の相関係数の2乗値		0.39	0.6	0.7	0.3
2次の多項式近似の相関係数の2乗値		0.75	0.7	0.72	0.32
積層むら(%)		16	13	14	4
2次の反射帯域の反射率(%)		11	12	11	11
2次の反射帯域の幅方向の反射率の差(%)		2	4	2	2
発熱ピーク熱量	J/g	0	0	0	0
傷の個数	個	4	3	5	4
延伸方式	—	同時二輪延伸	同時二輪延伸	同時二輪延伸	同時二輪延伸

[0205] [表7]

項目	単位	実施例21			実施例22			実施例23			比較例6		
		PET	PET	CHDM共重合PET +PET	CHDM共重合PET +PET	CHDM共重合PET +PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	
A層	—	—	—	CHDM共重合PET +PET									
B層	—	—	—	403	803	1603	1603	1603	1603	1603	1603	1603	
積層数	—	—	—	85	150	225	225	225	225	225	225	225	
フィルム厚み	μm	—	—	—	1	1	2	2	2	2	2	2	
隣接するA層とB層の厚みの比Z	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
低波長端入1	nm	800	600	390	390	390	390	390	390	390	390	390	
高波長端入2	nm	1650	1650	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250	
XA1	nm	125	94	81	81	81	81	81	81	81	81	81	
XA2	nm	258	258	260	260	260	260	260	260	260	260	260	
XB1	nm	125	94	41	41	41	41	41	41	41	41	41	
XB2	nm	258	258	130	130	130	130	130	130	130	130	130	
XA1～XA2の厚みをもつA層の数	層	—	—	360	401	401	401	401	401	401	401	401	
XB1～XB2の厚みをもつB層の数	層	—	—	350	350	350	350	350	350	350	350	350	
層厚みプロファイル	—	—	スロープ型	スロープ型	スロープ型	スロープ型	スロープ型	スロープ型	スロープ型	スロープ型	スロープ型	スロープ型	
表層の構成(最表層)	(構成)	—	ポリエスチル系 易接着層	ポリエスチル系 易接着層	ポリエスチル系 易接着層	ポリエスチル系 易接着層	ポリエスチル系 易接着層	ポリエスチル系 易接着層	ポリエスチル系 易接着層	ポリエスチル系 易接着層	ポリエスチル系 易接着層	ポリエスチル系 易接着層	
表層の構成(第二層)	nm	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
表層の構成(第三層)	μm	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
反射ビームの反射率(R1)	%	55	71	104	104	104	104	104	104	104	104	104	
反射ビーム内の反射率の範囲	%	30	41	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
幅方向の反射率の差	%	5	5	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
加熱後の反射ビームの反射率(R2)	%	47	63	98	98	98	98	98	98	98	98	98	
R1-R2	%	8	8	6	6	6	6	6	6	6	6	6	
剥離試験	剥離した格子の数	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
線形近似の相関係数の2乗値	0.91	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	
2次の多項式近似の相関係数の2乗値	0.92	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	
積層むら(%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
2次の反射帯域の反射率(%)	25	28	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
2次の反射帯域の幅方向の反射率の差(%)	14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
発熱ビーム熱量	J/g	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
傷の個数	個	18	20	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
延伸方式	—	逐次二輪	逐次二輪	同時二輪延伸									

産業上の利用可能性

[0206] 本発明は、積層フィルムに関するものである。

[0207] 更に詳しくは、建材、包装、自動車の内外装などに用いられる意匠性材料、ホログラムなどの偽造防止用材料、液晶ディプレイ、プラズマディスプレイ、フィールドエミッショングループディスプレイ、有機エレクトロニクスディスプレイなどの各種ディスプレイや、光学

印刷機器、カメラなど種々の光学機器の反射材料もしくは光学フィルター、車載用、建材用の熱線遮断ウインドウフィルム、太陽電池用反射体などとして好適な積層フィルムに関するものである。

請求の範囲

- [1] 熱可塑性樹脂Aからなる層(A層)と熱可塑性樹脂Aと同一の基本骨格を含む熱可塑性樹脂Bからなる層(B層)を交互にそれぞれ5層以上積層した構造を含んでなり、反射ピークを少なくとも1つ有し、かつ、加熱前の反射ピークの反射率と150°Cの雰囲気下で30分間加熱後の反射ピークの反射率の差が15%以下であることを特徴とする積層フィルム。
- [2] A層とB層の総積層数が250層以上であり、フィルムの一方の表層からのB層の序列番号と各層の厚みを線形近似した際の相関係数の2乗値が0.4以上1以下であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の積層フィルム。
- [3] A層とB層の総積層数が250層以上であり、フィルムの一方の表層からのB層の序列番号と層厚みを2次の多項式近似した際の相関係数の2乗値が0.4以上1以下であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の積層フィルム。
- [4] A層とB層の総積層数が640層以上であることを特徴とする請求の範囲第1項～3項のいずれかに記載の積層フィルム。
- [5] 下記式で求まるB層の積層むらMが20%以下であることを特徴とする請求の範囲第1項～4項に記載の積層フィルム。

$$M = s / a \times 100$$

M:B層の積層むら(%)

s:B層の標準偏差(nm)

a:B層の平均層厚み(nm)

- [6] 隣接するA層とB層の厚みの比(A層厚み/B層厚み)をZ、反射率が30%以上であるもつとも高波長側の反射ピークにおける低波長端をλ1、高波長端をλ2とした場合、フィルムを構成するA層のうちの少なくとも一つの層の厚み(nm)が下記式で示されるXA1からXA2の範囲内であり、かつその範囲に含まれるA層の層数が $50 \times (X A 2 / X A 1)^2$ 以上であることを特徴とする請求の範囲第1項～5項のいずれかに記載の積層フィルム。

$$X A 1 = \lambda 1 / (3.2 \times (1 + Z)) \quad X A 2 = \lambda 2 / (3.2 \times (1 + Z))$$

- [7] 反射率が80%以上である反射ピークを有することを特徴とする請求の範囲第1項～

第6項のいづれかに記載の積層フィルム。

- [8] B層の厚み(nm)が下記式で示されるXB1からXB2の範囲の厚みを少なくとも含んでなり、かつその範囲に含まれるB層の層数が $50 \times (XB2/XB1)^2$ 以上であることを特徴とする請求の範囲第1項～7項に記載の積層フィルム。

$$XB1 = Z \times XA1$$

$$XB2 = Z \times XA2$$

- [9] A層の厚みおよび／またはB層の厚みがフィルムの表面側から反対表面側に向かうにつれ、XA1からXA2に徐々に変化する部分および／またはXB1からXB2に徐々に変化する部分を含んでなることを特徴とする請求の範囲第1項～8項のいづれかに記載の積層フィルム。

- [10] A層の厚みおよび／またはB層の厚みがフィルム表面側から反対表面側に向かうにつれ、実質的に表面側で層厚みが薄く、フィルム断面中心部で層厚みが厚く変化することを特徴とする請求の範囲第1項～9項のいづれかに記載の積層フィルム。

- [11] A層の厚みおよび／またはB層の厚みがフィルム表面側から反対表面側に向かうにつれ、実質的に表面側では層厚みが厚く、フィルム断面中心部では層厚みが薄く変化することを特徴とする請求の範囲第1項～10項のいづれかに記載の積層フィルム。

。

- [12] 隣接するA層とB層の厚みの比Zが0.8以上5以下であることを特徴とする請求の範囲第1項～11項のいづれかに記載の積層フィルム。

- [13] 反射率が30%以下である高次の反射帯域を少なくとも1つ有することを特徴とする請求の範囲第1項～12項のいづれかに記載の積層フィルム。

- [14] 反射率が30%以下である高次の反射帯域の次数が2次以上4次以下であることを特徴とする請求の範囲第1項～13項のいづれかに記載の積層フィルム。

- [15] フィルム幅方向の異なる位置における反射ピークの反射率の差が±10%以内であることを特徴とする請求の範囲第1項～14項のいづれかに記載の積層フィルム。

- [16] フィルム幅方向の異なる位置における2次の反射帯域の反射率の差が±5%以内であることを特徴とする請求の範囲第1項～15項のいづれかに記載の積層フィルム。

- [17] 熱可塑性樹脂がポリエステルであり、熱可塑性樹脂Aまたは熱可塑性樹脂Bのいづ

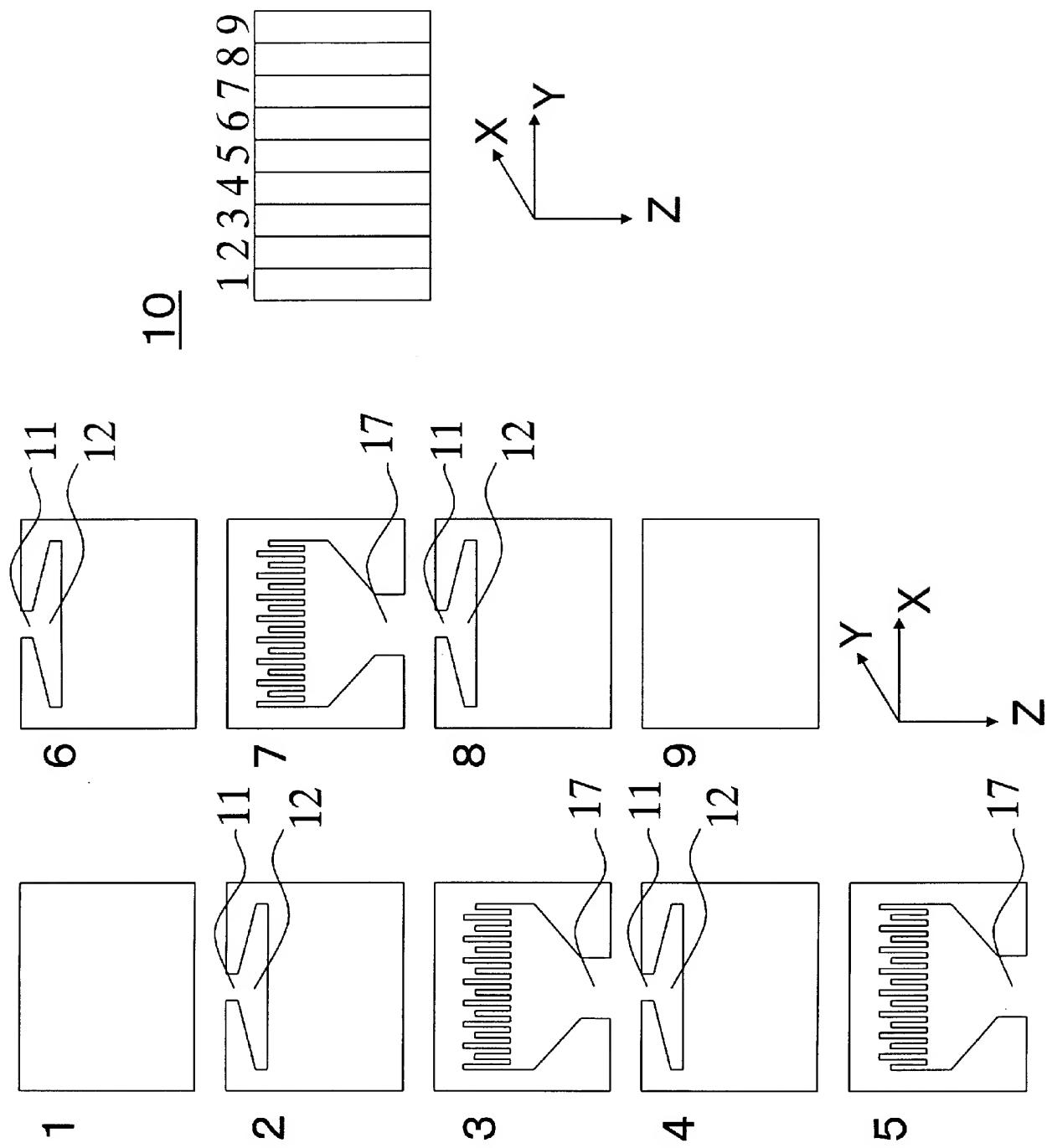
れかが少なくとも脂肪族ジカルボン酸またはその誘導体を共重合したポリエステルを含んでなることを特徴とする請求の範囲第1項～16項のいずれかに記載の積層フィルム。

- [18] 熱可塑性樹脂Aがポリエチレンテレフタレートからなり、熱可塑性樹脂Bが少なくともシクロヘキサンジメタノールを共重合したポリエステルからなることを特徴とする請求の範囲第1項～17項のいずれかに記載の積層フィルム。
- [19] DSC測定(1st Heating)において、0J/g以上5J/g以下の発熱ピークを有することを特徴とする請求の範囲第1項～18項のいずれかに記載の積層フィルム。
- [20] 少なくとも片面に3μm以上のポリエチレンテレフタレートを主成分とする層を有することを特徴とする請求の範囲第1項～19項のいずれかに記載の積層フィルム。
- [21] 少なくとも片面に、厚みが30nm以上300nm以下の易接着層と厚みが3μm以上のポリエチレンテレフタレート層をとからなる層を有することを特徴とする請求の範囲第1項～20項のいずれかに記載の積層フィルム。
- [22] 最表層以外の層に、平均粒子径が20nm以上20μm以下の粒子が実質的に含まれていないことを特徴とする請求の範囲第1項～21項のいずれかに記載の積層フィルム。
- [23] 幅20μm以上の傷の数が、20個/m²以下であることを特徴とする請求の範囲第1項～22項のいずれかに記載の積層フィルム。
- [24] 積層フィルムの厚みがフィルムの長手方向または幅方向に周期的に変化したことを特徴とする請求の範囲第1項～17項のいずれかに記載の積層フィルム。
- [25] 積層フィルムの発色が面内で周期的に変化することを特徴とする請求の範囲第1項～24項のいずれかに記載の積層フィルム。
- [26] フィルム厚みの変動をフーリエ解析した際に0.5～100000(1/m)の波数における強度0.04～25のスペクトルピークが1つ以上観察されることを特徴とする請求の範囲第1項～25項のいずれかに記載の積層フィルム。
- [27] 請求の範囲第1項～26項のいずれかに記載の積層フィルムを用いた意匠性フィルム。
- [28] 請求の範囲第1項～26項のいずれかに記載の積層フィルムを用いた偽造防止用フ

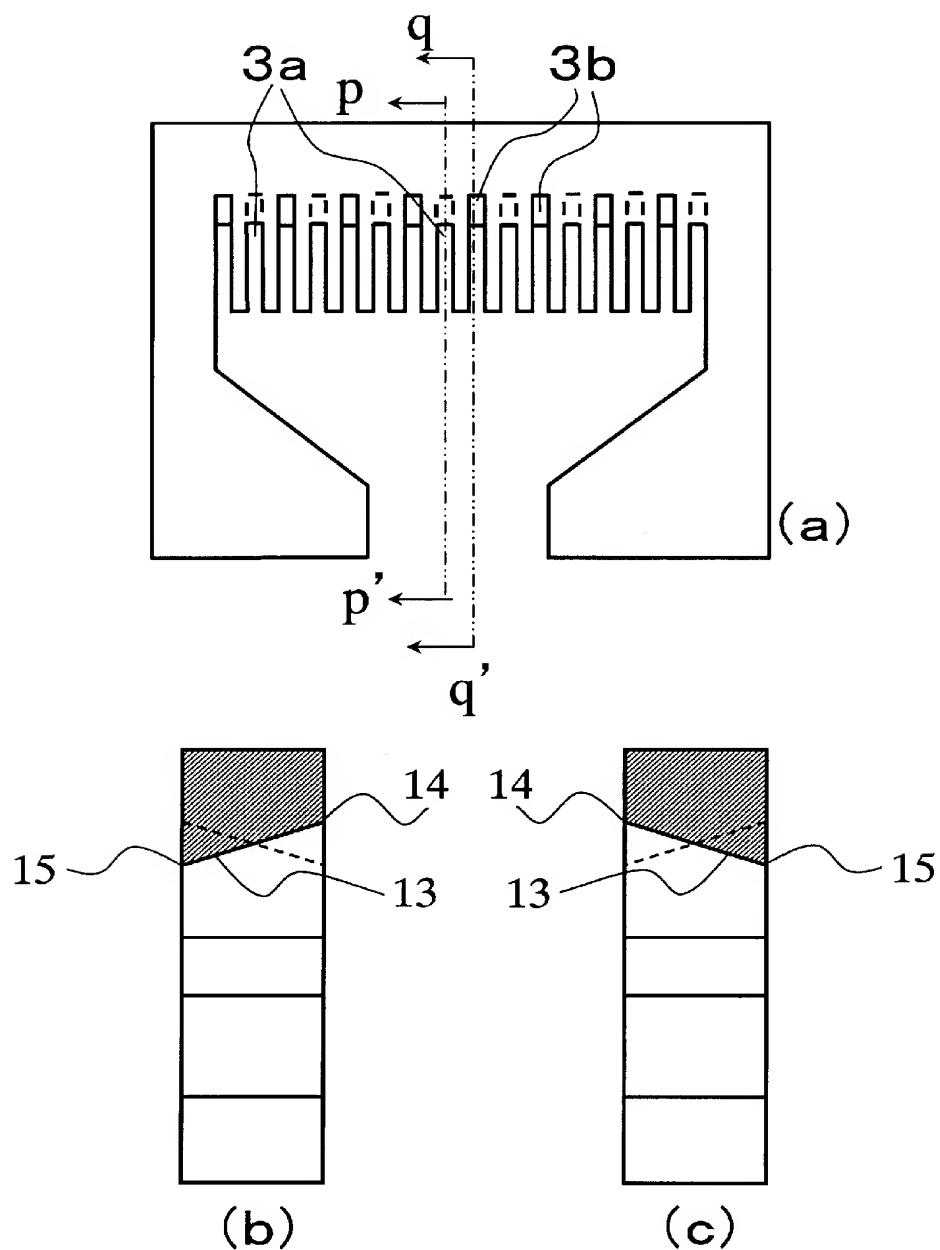
イルム。

- [29] 請求の範囲第1項～23項のいずれかに記載の積層フィルムを用いた光学フィルター。
 -
- [30] 請求の範囲第1項～26項のいずれかに記載の積層フィルムを用いたホログラム。
- [31] 請求の範囲第1項～23項のいずれかに記載の積層フィルムを用いたPDP用フィルター。
- [32] 請求の範囲第1項～23項のいずれかに記載の積層フィルムからなることを特徴とする太陽電池用反射体。
- [33] 300～2500nmの範囲において反射率が80%以上である反射帯域を有することを特徴とする請求の範囲第32項に記載の太陽電池用反射体。
- [34] 水蒸気透過率が $2\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第32項または第33項に記載の太陽電池用反射体。
- [35] 85°C 湿度85%における耐加水分解性が1000時間以上であることを特徴とする請求の範囲第32項～34項のいずれかに記載の太陽電池用反射体。
- [36] 長手方向および幅方向の引裂強度が6N/mm以上である積層フィルムからなることを特徴とする請求の範囲第32項～35項のいずれかに記載の太陽電池用反射体。
- [37] 400nm以下の波長において吸収帯域を有することを特徴とする請求の範囲第32項～36項のいずれかに記載の太陽電池用反射体。

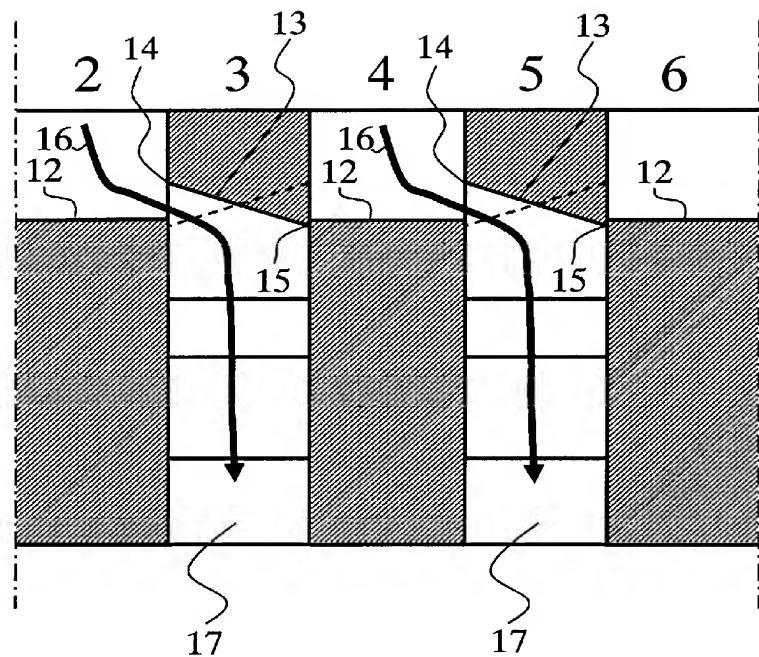
[図1]



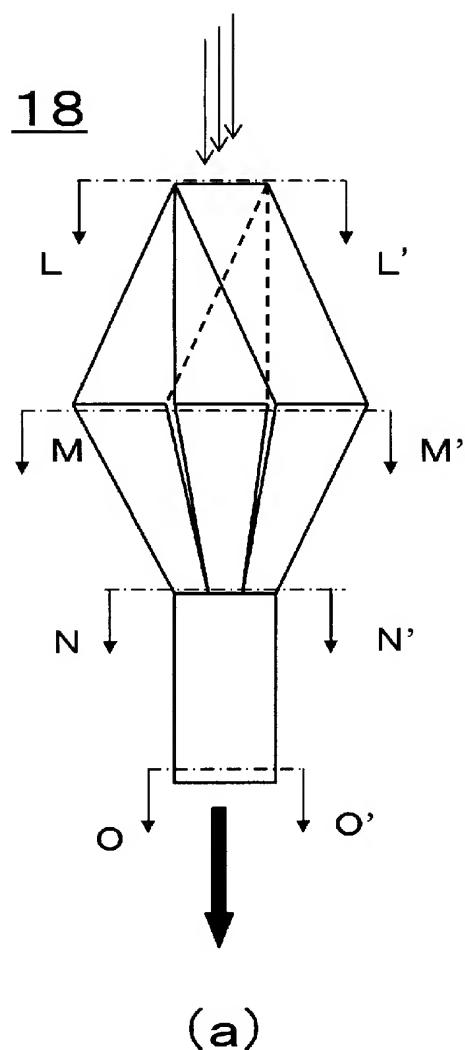
[図2]



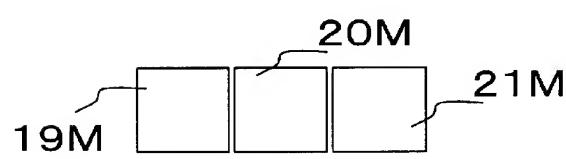
[図3]



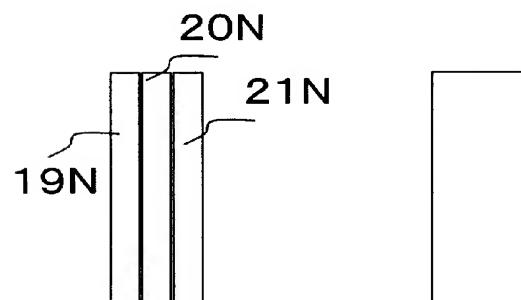
[図4]



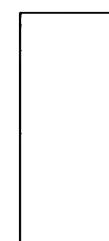
(b)



(c)

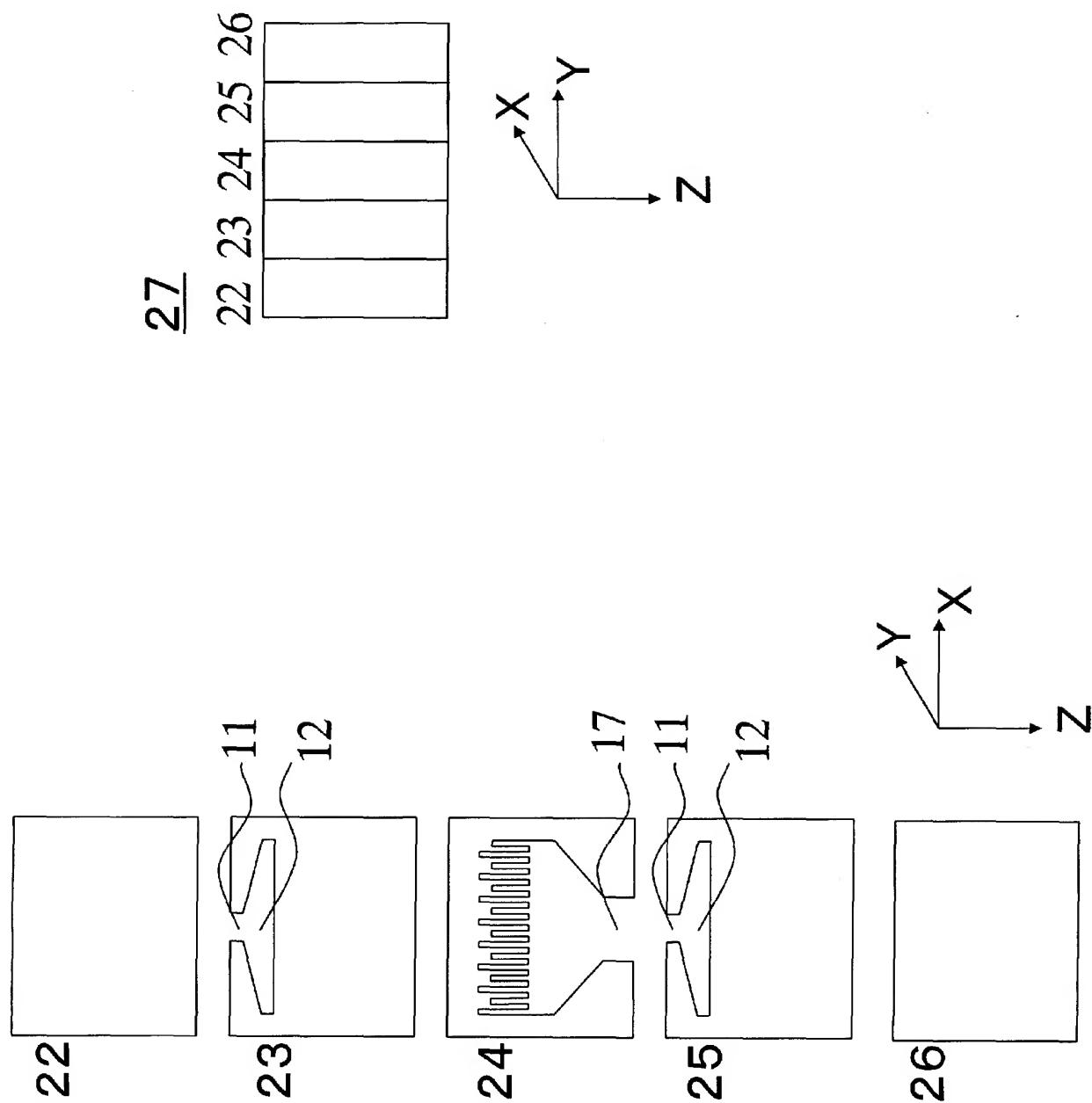


(d)



(e)

[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005678

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B32B7/02, 27/08, 27/36, G02B5/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B32B7/02, 27/08, 27/36, G02B5/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-160339 A (Teijin Ltd.), 04 June, 2002 (04.06.02), Claims; Par. No. [0014] & EP 1350618 A1 & WO 02/042073 A1	1-37
A	JP 2003-75920 A (Teijin Ltd.), 12 March, 2003 (12.03.03), Claims; example 1 & EP 1398660 A1 & WO 02/103453 A1	1-37
E, X E, Y	JP 2005-142105 A (Toray Industries, Inc.), 02 June, 2005 (02.06.05), Claims; examples 1 to 8 (Family: none)	1, 12, 17, 18 24, 25

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 July, 2005 (05.07.05)Date of mailing of the international search report
26 July, 2005 (26.07.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005678

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, Y	JP 2004-338390 A (Toray Industries, Inc.), 02 December, 2004 (02.12.04), Claims (Family: none)	24, 25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005678

Claim 1 relates to a laminated film defined by the desirable property that "any difference between reflectance of reflection peak before heating and reflectance of reflection peak after heating for 30 min in an atmosphere of 150 °C is ≤15%". Although claim 1 covers all laminates having this property, it appears that only some of the claimed laminates are supported by the description within the meaning of PCT Article 6 and disclosed therein within the meaning of PCT Article 5.

Further, with respect to the laminate wherein "any difference between reflectance of reflection peak before heating and reflectance of reflection peak after heating for 30 min in an atmosphere of 150 °C is ≤15%", the scope of laminates having this property cannot be specified even if the technical common knowledge at the time of filing of this application is taken into account. Consequently, claim 1 also fails to satisfy the requirement of clarity within the meaning of PCT Article 6.

The same applies to claims 2-37 quoting claim 1.

Therefore, search has been restricted to laminates of polyethylene terephthalate layers A and amorphous cyclohexanedimethanol copolymerized polyethylene terephthalate layers B alternately superimposed one upon another that are particularly set forth in the description.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.⁷ B32B7/02, 27/08, 27/36, G02B5/26

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.⁷ B32B7/02, 27/08, 27/36, G02B5/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-160339 A (帝人株式会社) 2002.06.04, 特許請求の範囲、段落0014 & EP 1350618 A1 & WO 02/042073 A1	1-37
A	JP 2003-75920 A (帝人株式会社) 2003.03.12, 特許請求の範囲、実施例1 & EP 1398660 A1 & WO 02/103453 A1	1-37
E, X E, Y	JP 2005-142105 A (東レ株式会社) 2005.06.02, 特許請求の範囲、実施例1-8 (ファミリーなし)	1, 12, 17, 18 24, 25

■ C欄の続きにも文献が列挙されている。

■ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.07.2005

国際調査報告の発送日

26.07.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

穴吹 智子

4S

8413

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E, Y	JP 2004-338390 A (東レ株式会社) 2004.12.02, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	24, 25

請求の範囲1は、「加熱前の反射ピークの反射率と150°Cの雰囲気下で30分間加熱後の反射ピークの反射率の差が15%以下」であるという所望の性質により定義された積層フィルムに関するものである。そして、請求の範囲1は、そのような性質を有するあらゆる積層体を包含するものであるが、PCT6条の意味において明細書に裏付けられ、また、PCT5条の意味において開示されているのは、クレームされた積層体のわずかな部分にすぎないものと認められる。

また、「加熱前の反射ピークの反射率と150°Cの雰囲気下で30分間加熱後の反射ピークの反射率の差が15%以下」である積層体」は、出願時の技術常識を勘案してもそのような性質を有する積層体の範囲を特定できないから、請求の範囲1は、PCT6条における明確性の要件も欠いている。

請求の範囲1を引用する請求の範囲2-37も同様である。

よって、調査は、明細書に具体的に記載されている、A層がポリエチレンテレフタートで、B層が非晶性シクロヘキサンジメタノール共重合ポリエチレンテレフタートである交互積層体について行った。